ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

88. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 268 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 21. Februar 1934.

Seite

Heinrich Birkenbeil, Die Spektren des Kohlebogens im roten Spektralbereich. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. November 1933) 1

H. J. Seemann, Die elektrische Leitfähigkeit der Cu Pd-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. (Mit einem Nachtrag betr. Cu_3Pt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1933) 14

H. Beutler und **K. Guggenheimer,** Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VI. Das Cs-Spektrum zwischen 1020 und 600 Å aus der Anregung der $(5p)^6$-Schale (Cs I^b). (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1933) . . 25

Carl Zickermann, Adsorption von Gasen an festen Oberflächen bei niedrigen Drucken. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933) 43

A. Rostagni, Untersuchungen über langsame Ionen und Neutralstrahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1934) 55

Harald Karlsson und **Manne Siegbahn,** Die K-Reihe der Elemente Aluminium und Magnesium. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1934) 76

H. Aderhold und **H. E. Weiss,** Das Ramanspektrum der Salpetersäure. (Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1934) 83

G. Wataghin, Bemerkung über die Selbstenergie der Elektronen. (Eingegangen am 8. Januar 1934) 92

P. Kraus, Zur Messung der Druckabhängigkeit von Ionisationsströmen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1934) 99

Kurt Sitte und **Walter Glaser,** Versuch einer Deutung der Beziehung zwischen kosmischen und atomaren Größen. (Eingegangen am 10. Januar 1934) . . 103

Egil A. Hylleraas, Polarisationseffekt der Helium-D-Terme. Dipol- und Quadrupoleffekt. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 36.) (Eingegangen am 10. Januar 1934) 108

Alexander Smakula, Über die Lichtabsorption der Metalle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1934) 114

I. Ramakrishna Rao und **C. Sambasiva Rao,** Raman-Frequenzen der Ammoniumgruppe. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) . . . 127

B. V. Raghavendra Rao, Einige Multiplette im Spektrum des Cu III. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1933) 135

H. Schmolke, Zur theoretischen Begründung der von W. Nernst für die Gleichung der freien Energie gewählten Schreibweise. (Eingegangen am 23. Dezember 1933) 139

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 19. März 1934.

Seite

J. Müller, Permeabilität von Nickel und Eisen bei sehr kleinen Wellenlängen $\lambda = 4$ bis 10 m. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933) 143

E. Fermi, Versuch einer Theorie der β-Strahlen. I. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1934) 161

A. Mentzel, Untersuchung des Absorptionsverlaufes von KCl und KBr auf der kurzwelligen Seite ihrer ultraroten Eigenschwingung. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934) 178

Heinz Stips, Die Dielektrizitätskonstante wässeriger Elektrolyte bei 30 cm Wellenlänge. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934) . 197

H. Kallmann und **H. Schüler,** Über die magnetischen Momente der Atomkerne. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 23. Januar 1934) . . 210

W. Weizel, Über das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Januar 1934) 214

E. C:son Ingelstam und **B. B. Ray,** Messungen der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 37 Rb bis 50 Sn. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1934) 218

B. Trumpy, Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. VI. Ramanfrequenzen in CH_2Cl_2 und ihre Polarisation. Polarisation der Flügel der Rayleighlinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Trondheim.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1934) 226

L. Vegard, Die Struktur der β-Form des festen Kohlenoxyds. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1934) 235

E. Rupp, Polarisation der Elektronen an freien Atomen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1934) 242

P. C. Mukherjee, Streuung von Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff. (Eingegangen am 7. Dezember 1933) 247

Manfred von Ardenne, Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1934) 251

S. Arzybyschew, Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkalihalogeniden. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1934) 260

A. Jagersberger und **F. Schmid,** Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien. (I. Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934) 265

H. R. Schulz, Lichtstarker Monochromator. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934) 270

A. Güntherschulze, Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Gerlach zu dem „Bunten Wasserstoff". (Eingegangen am 23. Januar 1934) 273

A. Engelmann und **H. Teichmann,** Die lichtelektrische Grenzwellenlänge von Tantalcarbid. (Eingegangen am 28. Februar 1934) 275

H. Lessheim und **R. Samuel,** Berichtigung zu unserer Arbeit: Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung. (Eingegangen am 28. Februar 1934) 276

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 3. April 1934.

Seite

J. Müller, Widerstandsänderung von Nickel, Eisen und Wismut in tonfrequenten Wechselmagnetfeldern. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933) 277

E. Brüche, Eine neue Form des Strom-Meßsystems für die Braunsche Röhre. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Dezember 1933) 295

W. Finkelnburg, Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Gasentladungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1934) 297

Arnold Pietzcker, Experimentelle Beiträge zum magnetooptischen Kerr-Effekt. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1934) 311

H. Schüler, Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Kernvektoren. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1934) 323

G. v. Hevesy und **A. Faessler,** Über die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Gemische. (Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.) (Eingegangen am 7. Februar 1934) 336

A. Faessler, Die Empfindlichkeit der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. (Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.) (Eingegangen am 7. Februar 1934) 342

O. Haxel, Die Protonenemission des Aluminiums bei den höchsten α-Strahlen-Energien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1934) . . 346

Herbert Schnitger, Das Verhalten der Resonanzlinie 2537 und Erklärung der Verstärkung des Quecksilbertripletts bei Zusatz von sehr trockenem Wasserstoff. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1934) 353

A. Güntherschulze und **M. Gerlach,** Das Leuchten des $CaWO_4$ in Abhängigkeit von einem hindurchfließenden Elektronenstrom. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1934) 355

A. v. Hippel, Die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide und ihre Beeinflussung durch Mischkristallbildung und Fremdzusätze. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1934) 358

Albrecht Mittmann, Über die Temperaturabhängigkeit der Selensperrschichtphotozelle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1934) . . 366

L. Jánossy, Zählrohrinvarianten. (Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums in Potsdam.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1934) 372

Tage Larsén, Beitrag zur Dispersion der Edelgase. (Eingegangen am 16. Februar 1934) 389

H. R. Asbach, Ch. Bachem und **E. Hiedemann,** Zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1934) 395

Werner Braunbek, Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme. (Eingegangen am 1. März 1934) 399

Seite

Otto Blüh, Über eine synchronarbeitende Vorrichtung für Registrierphotometer. (Aus dem Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934) 403

Walter Glaser, Bemerkung über die Zurückführung der formalen Operationen in der Vektoranalysis auf diejenigen der Vektoralgebra. (Eingegangen am 1. März 1934) 409

K. Honda und **T. Hirone,** Nachtrag zu unserer Arbeit: Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls. (Eingegangen am 4. Januar 1934) 414

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 21. April 1934.

Helmut Witte, Experimentelle Trennung von Temperaturanregung und Feldanregung im elektrischen Lichtbogen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1934) 415

I. Waller, Über die Rückwirkung der Strahlung bei der Streuung durch freie Elektronen. (Eingegangen am 31. Mai 1933) 436

R. Ladenburg und **S. Levy,** Anomale Dispersion an den Bandenlinien des Li_2-Moleküls. (Eingegangen am 3. Dezember 1933) 449

R. Ladenburg und **S. Levy,** Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VIII. Teil. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der rotgelben Neonlinien ($s-p$) und die Lebensdauer der p-Zustände. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1933) 461

Thorstein Wereide, Grundlage einer statistischen Thermodynamik der Molekularsysteme. (Eingegangen am 27. Januar 1934) 469

Takeo Hori, Über die Kohlenstoffbande bei 2313 Å. (Die Möglichkeit der Existenz eines C_3-Moleküls von der gleichseitigen Dreieckgestalt.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1934) 495

J. W. T. Spinks, Über ein ultraviolettes Bandensystem von As N. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Februar 1934) 511

Ernst Czerlinsky. Messungen der Dipolmomente von Stickoxydul und Äthylnitrit am Dampf. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1934) 515

Otto Barteit, Zum Tellurbogenspektrum. (Eingegangen am 2. März 1934) . . 522

F. Blank, Über die Geschwindigkeitsverteilung diffundierender Elektronen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1934) 532

Werner Kolhörster, Untersuchungen an extrem gefilterten Höhenstrahlen. (Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1934) 536

P. C. Mahanti, Das Bandenspektrum des Aluminiumchlorids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1934) 550

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. Mai 1934.

Seite

Manne Siegbahn und **T. Magnusson**, Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. III. Mit 9 Abbild. (Eingegang. am 18. Februar 1934) 559

Cl. Münster, Über die magnetische Doppelbrechung von Lösungen paramagnetischer Salze. Mit 2 Abbildungen. (Eingegang. am 27. Februar 1934) 593

Marthi Mäder, Die Eigenschaften der Samarium-Strahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1934) 601

C. F. v. Weizsäcker, Ausstrahlung bei Stößen sehr schneller Elektronen. (Eingegangen am 28. Februar 1934) 612

Dankwart Sckenk, Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Elastizität bei Torsionsschwingungen. (Eingegangen am 5. März 1934) . . . 626

R. Becker und **M. Kornetzki**, Einige magneto-elastische Torsionsversuche. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1934) 634

P. K. Sen-Gupta, Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933) 647

B. Derjaguin, Molekulartheorie der äußeren Reibung. [Aus dem Institut für angewandte Mineralogie, Laboratorium für physiko-mechanische Eigenschaften von dispersen Systemen und Oberflächenschichten (Physikochemische Abteilung)]. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1934) 661

K. Strehl, Lösung von Gittern. (Eingegangen am 7. März 1934) 676

F. Keller und **W. R. Lehmann**, Messung der Dielektrizitätskonstanten chemisch definierter Körper. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1934) 677

W. Bothe und **W. Horn**, Die Sekundärstrahlung harter γ-Strahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1934) 683

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 5. Mai 1934.

H. Ott, Lorentzfaktor bei Schichtliniendiagrammen und beim Röntgengoniometer. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1933) 699

L. Vegard und **E. Tönsberg**, Die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1934) 709

Karl Wendenburg, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. V. Zeitliche Nachwirkung der Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1934) 727

Otto Groos, Über den Mechanismus der positiven Säule der Glimmentladung in Argon. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1934) 741

Seite

Seishi Kikuchi und **Shigeo Nakagawa**, Zum inneren Potential des Kristalls. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1934) 757

W. Finkelnburg, Temperaturstrahlung in Funkenentladungen? (Eingegangen am 8. März 1934) 763

W. Finkelnburg, Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Funkenentladungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1934) 768

Johannes Picht, Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1934) 779

R. Peierls, Bemerkungen zur Theorie der Metalle. Antwort auf die Kritik von E. Kretschmann. (Eingegangen am 2. März 1934) 786

Erich Kretschmann, Über die Resonanzbedingung und über die Beschleunigung der Elektronen in der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung. Entgegnung an R. Peierls. (Eingegangen am 7. April 1934) 792

Kurt Wohl, Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. Eine Erwiderung. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) (Eingegang. am 4. Februar 1934) 800

Karl Fredenhagen, Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II. Eine Rückerwiderung an Herrn Kurt Wohl. (Eingegangen am 3. März 1934) 806

Kurt Wohl, Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II. Eine Antwort auf die vorstehende Rückerwiderung. (Eingegangen am 27. März 1934) 820

Autorenregister 823

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Spektren des Kohlebogens im roten Spektralbereich.

Von **Heinrich Birkenbeil** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. November 1933.)

Das Spektrum des Kohlebogens wird im Bereich 6000 bis 9000 photographiert und analysiert.

Im violetten Spektralbereich ist das Spektrum des Kohlebogens bereits sehr oft untersucht worden. Es liefert neben dem Swan-Spektrum noch die violetten Cyanbanden, an denen wegen ihrer leichten Anregbarkeit, Schärfe der Linien und verhältnismäßig einfachen Struktur die Gesetzmäßigkeiten der Bandenspektren mit am besten nachgewiesen werden konnten.

Der nach dem Roten gelegene Teil des Kohlebogenspektrums von 6000 bis 9000 Å weist jedoch eine ungeheure Anzahl von scheinbar regellos durcheinander liegenden Linien auf, welche wahrscheinlich mehreren Linien- und Bandenspektren zugehören.

Schon Fowler und Shaw[1]) zeigten, daß die roten Cyanbanden einen großen Teil des Spektrums ausmachen, jedoch sind diese wegen der schon erwähnten vielen fremden Linien sehr schlecht auszusondern.

Meine Aufnahmen wurden an einem lichtstarken Konkavgitter mit 6,4 m Krümmungsradius und einer Dispersion von 2,6 Å/mm in der ersten Ordnung gemacht.

Als Sensibilisator benutzte ich in den Gegenden von 6000 bis 7200 Å Dicyanin, von 7000 bis 9000 Å Neocyanin. Von 7000 bis 7600 Å leistete auch Kryptocyanin gute Dienste. Die Sensibilisierung geschah in der allgemein üblichen Weise.

Die Belichtungszeit betrug von 6000 bis 7000 Å 1 bis $1^1/_2$ Stunde, von 7000 bis 8000 Å 2 bis 3 Stunden und von 8000 bis 9000 Å 3 bis 7 Stunden.

Die Stromstärke betrug 6 Amp. und die Spannung 220 Volt.

Zunächst wurden Übersichtsaufnahmen mit kleiner Dispersion (18 Å/mm) gemacht, um etwaige Häufungsstellen besser sehen zu können.

Die Aufnahmen zeigten zwar Häufungsstellen, jedoch ließen sich auch auf Vergrößerungen keine deutlichen Bandenkanten mehr feststellen.

Sodann wurden in der Gegend von 6000 bis 10000 Å, die ich auf einen Film bekam, drei Aufnahmen gemacht. Einmal bei normalem Luftdruck,

---

[1]) A. Fowler u. H. Shaw, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 118, 1912.

ferner bei vermindertem Druck und schließlich in Stickstoffatmosphäre. Die Belichtungszeit war für alle drei Aufnahmen gleich, nämlich 3 Stunden. In Stickstoff trat das Spektrum sehr stark, in Luft weniger stark und bei vermindertem Druck sehr schwach auf.

Daraus kann man schließen, daß das Spektrum entweder vom Stickstoff selbst oder zum mindestens jedoch von einer Stickstoffverbindung herrührt. Zwei Banden konnten mit Bestimmtheit als rote Cyanbanden festgestellt werden, da sie in das von Asundi[1]) erweiterte Kantenschema hineinpaßten, worauf noch später eingegangen wird.

Da im allgemeinen bei niedriger Anregungstemperatur die Bandenkanten mehr bevorzugt werden als die höheren Glieder, machte ich Versuche mit einer Hohlkathodenröhre nach dem Vorbild von Frerichs, um die Köpfe der Cyanbanden zu photographieren, die in einem anderen Teil dieser Arbeit noch genauer beschrieben sind.

In den so erhaltenen Aufnahmen traten jedoch nicht die gesuchten Cyanbanden auf, sondern ein anderes Spektrum, das als die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden identifiziert wurde. Ein Vergleich mit den entsprechenden Aufnahmen des Kohlebogens ergab, daß ein weiterer Teil der im Kohlespektrum auftretenden Banden der ersten positiven Gruppe der Stickstoffbanden angehört, so daß nach meinen Untersuchungen das Spektrum des Kohlebogens in der Hauptsache aus folgenden drei Teilen besteht:

1. dem roten CN-Spektrum,
2. der ersten positiven Gruppe der Stickstoffbanden,
3. einem, vom Kohlenstoff herrührenden Spektrum.

Ich wende mich nun zuerst der Besprechung der roten Cyanbanden zu.

1. Das rote CN-*Spektrum.* Strutt und Fowler[2]) fanden, daß aktiver Stickstoff in Verbindung mit verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, das Spektrum isoliert hervorbringt.

Die Methode benutzten Fowler und Shaw[3]), um die Banden genauer zu untersuchen.

Heurlinger[4]) stellte für die von Fowler und Shaw gemessenen Kanten eine Kantenformel auf und zeigte, daß der Endterm der roten Cyanbanden mit dem Endterm der violetten Banden übereinstimmt.

---

[1]) R. K. Asundi, Indian Journ. of Phys. **4**, 367, 1930. — [2]) R. J. Strutt u. A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 105, 1912. — [3]) A. Fowler u. H. Shaw, ebenda (A) **86**, 118, 1912. — [4]) T. Heurlinger, ZS. f. Phys. **1**, 82, 1920. Diss. Lund 1918.

Dann griff Asundi[1]) die Methode von Strutt wieder auf und photographierte weiter nach dem Roten hin das rote Cyanspektrum mittels aktiven Stickstoffs und Chloroform. Er erweiterte das ursprünglich aufgestellte Kantenschema um zwei Banden nach oben und gab jetzt als 0, 0-Bande die Bande 10938 an. Die ursprüngliche 0, 0-Bande 14432 liegt demnach bei $n' = 2$, $n'' = 0$. Neuerdings wurde von Jenkins, Roots und Mulliken[2]) eine eingehende Analyse der Rotationsstruktur von sieben Banden des roten Systems veröffentlicht.

Sowohl die Bande (1, 0) als auch die Bande (2, 1) des Kantenschemas von Asundi finden sich in dem Spektrum des Kohlebogens wieder. Von den Kanten sind jeweils die ersten mit den von ihnen ausgehenden Linien sehr gut erkennbar, während die zweiten und dritten von den Linien der vorhergehenden Kanten ziemlich stark überlagert sind. Die Kanten der beiden Banden sind im folgenden aufgeführt. Die genauen Meßwerte weichen von denen Asundis etwas ab, was wohl der größeren Dispersion, die ich zur Verfügung hatte, zuzuschreiben ist.

1, 0		2, 1	
7872,769	12 698,52	8067,199	12 392,47
7894,167	12 664,10	8090,489	12 356,78
7909,560	12 639,45	8107,181	12 331,35

Die Nullstelle der Bande 7872 ist wahrscheinlich bei $\nu = 12688$ zu suchen, wo eine deutliche Lücke sichtbar ist. Bei der anderen Bande 8067 war die Nullstelle nicht zu finden. Da nun die zugehörige Bande 6928 im Kohlebogen kaum zu erkennen ist, konnten die gebräuchlichen Kombinationsbeziehungen nicht aufgestellt werden, jedoch wurden durch Abstecken der einzelnen Linien und deren Lage auf einer Parabel die beiden Banden einigermaßen festgelegt.

Durch die ungeheure Anzahl von Linien ist die Analyse besonders erschwert, da sich sicher auch hier dem Kohlenstoff zuzuteilende Linien befinden. Ferner sind bekanntlich die roten Cyanbänden der ersten positiven Gruppe der Stickstoffbanden sehr ähnlich, jedoch mit dem Unterschied, daß die roten Cyanbanden nach Rot, die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden, die in derselben Gegend liegen, nach Violett abschattiert sind. Im Spektrum des Kohlebogens liegen beide Bandensysteme übereinander.

[1]) R. K. Asundi, Indian Journ. of Phys. **4**, 367, 1930. — [2]) F. A. Jenkins, Y. K. Roots u. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **39**, 16, 1932.

In Tabelle 1 ist nun von den gesamten Messungen, die sich von 7861 bis 8612 Å erstrecken, aus Raummangel nur eine Probe abgedruckt. Im ganzen wurden 830 Linien gemessen.

Die Fehlergrenze beträgt nach meiner Schätzung $\pm$ 0,007 Å in erster Ordnung. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen in Ångström, die zweite Spalte die Intensitäten der einzelnen Linien, dargestellt durch die Zahlen von 0 bis 10, jedoch haben diese Angaben keinen Anspruch auf Genauigkeit, da die Intensitätsbeurteilung rein subjektiv ist. Spalte 3 gibt die den Wellenlängen entsprechenden Schwingungszahlen, aus den Tabellen von Kayser ermittelt. Spalte 4 stellt Bemerkungen über das Aussehen der Linien dar. Die Abkürzungen sind folgende:

d diffus, *u* unscharf, *b* breit, *do* zwei nicht mehr getrennte Linien.

Die fünfte Spalte endlich gibt die Zugehörigkeit der Linien zu den roten Cyanbanden. Die Serien, die von den Kanten 7872, 7894, 7909 ausgehen, sind mit A_1, B_1, C_1 bezeichnet. Ferner ist in der Serie A_1 der kantenbildende Zweig mit R und der von der Nullinie ausgehende mit P angegeben. Eine sowohl mit A_1 als auch mit B_1 bezeichnete Serienlinie ist beiden Serien gemeinsam.

2. *Die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden.* Wie schon erwähnt, enthalten die Aufnahmen außer dem Cyanspektrum und dem Spektrum der Kohle die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden, welche schon sehr früh Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen sind. Ich nenne hier nur die wichtigsten Arbeiten seit dem Jahre 1910. Zunächst kommt in Betracht die Arbeit von von der Helm[1]). Dieser gibt die erste positive Gruppe bis 6800 Å an einem Gitter von 1 m Krümmungsradius. Von der Bande 6623 wurden 119 Linien am großen Gitter photographiert und gemessen.

Darauf folgt im Jahre 1914 eine Arbeit von Birge[2]). Dieser photographierte das Spektrum an einem 21 Fuß-Konkavgitter in zweiter Ordnung von 5100 bis 6800 Å.; ferner mit einem Hilger-Spektrographen bis 7650 Å. Von da ab bis 9100 bezieht er sich auf die Messungen von Croze[3]), die jedoch von den späteren Messungen bis zu 9 Å abweichen. Dann verweist er noch auf eine Arbeit von Coblentz[4]), der bei 0,546, 0,667, 0,75, 0,90 und 1,06 Maxima feststellt. Birge mißt alle Kanten von 5100 bis 6800 Å, im ganzen 40. Mit dem Spektrographen bekam er dann noch neun Kanten

[1]) R. von der Helm, ZS. f. wiss. Photogr. **8**, 405, 1910. — [2]) R. Birge, Astrophys. Journ. **39**, 50, 1914. — [3]) M. F. Croze, C. R. **150**, 860, 1910. — [4]) W. W. Coblentz, Phys. Rev. **22**, 1, 1906.

Tabelle 1.

Wellenlänge Å	Intensität	Schwingungszahl	Bemerkungen	Zugehörigkeit
7861,745	2	12 716,32		
7862,667	1	12 714,83		
7864,509	1	12 711,85		
7865,847	1	12 709,69		
7866,904	1	12 707,98		
7867,492	3	12 707,03		
7868,546	3	12 705,33		
7871,061	3	12 701,27		
7872,769	8	12 698,52	*b*	CN-Kante $A_1 R$
7873,312	6	12 697,64		CN $A_1 R$
7873,938	4	12 696,64		CN $A_1 R$
7874,830	4	12 695,20		CN $A_1 R$
7875,284	1	12 694,46		
7875,946	4	12 693,40		CN $A_1 R$
7877,303	6	12 691,21		CN $A_1 R$
7877,754	3	12 690,48		
7878,105	0	12 689,92		
7878,906	6	12 688,63		CN $A_1 R$
7880,355	2	12 686,29		CN $A_1 P$
7880,759	6	12 685,64		CN $A_1 R$
7881,596	3	12 684,30		
7882,194	3	12 683,33		CN $A_1 P$
7882,866	6	12 682,25		CN $A_1 R$
7883,552	3	12 681,15		
7884,447	3	12 679,71		CN $A_1 P$
7885,208	6	12 678,49		CN $A_1 R$
7886,754	4	12 676,00		CN $A_1 R$
7887,758	6	12 674,39		CN $A_1 R$
7889,316	6	12 671,88		CN $A_1 P$
7889,789	3	12 671,12		
7890,575	6	12 669,86		CN $A_1 R$
7892,125	3	12 667,37		CN $A_1 P$
7892,854	4	12 666,20		
7893,355	3	12 665,40		
7893,712	6	12 664,82		CN $A_1 R$
7894,167	8	12 664,10	*b*	CN-Kante B_1
7894,701	5	12 663,24		
7895,137	4	12 662,54		CN $A_1 P$
7895,361	4	12 662,19		
7895,579	4	12 661,83		CN B_1
7896,387	2	12 660,54		
7896,689	5	12 660,06		CN B_1
7897,056	5	12 659,47		CN $A_1 R$
7897,674	3	12 658,48		
7898,096	5	12 657,80		CN B_1
7898,372	5	12 657,36		CN $A_1 P$
7899,806	7	12 655,06		CN B_1
7900,675	7	12 653,67		CN $A_1 R$
7901,125	2	12 652,94		
7901,467	3	12 652,40		
7901,841	7	12 651,80		CN $A_1 P B_1$

Wellenlänge Å	Intensität	Schwingungszahl	Bemerkungen	Zugehörigkeit
7904,115	6	12 648,16		CN B_1
7904,527	6	12 647,50		CN A_1 R
7905,186	3	12 646,45		
7905,570	6	12 645,83		CN A_1 P
7907,129	6	12 643,32		CN B_1
7907,394	2	12 642.91		
7907,840	3	12 642,20		
7908,148	5	12 641,71		
7908,620	8	12 640,95	*b do*	CN A_1 R
7909,560	8	12 639,54	*b do*	CN-Kante C_1 B_1 A_1 P
7910,516	4	12 637,82		CN C_1
7911,833	5	12 635,82		CN C_1
7910,819	0	12 637,44		
7912,750	6	12 634,35		CN B_1
7913,089	6	12 633,81		CN A_1 R
7913,435	6	12 633,26		
7913,743	6	12 532,77		CN C_1 A_1 P
7914,127	0	12 632,16		
7915,405	7	12 630,12		CN C_1
7916,232	6	12 628,80		CN B_1
7916,522	3	12 628,33		
7917,685	8	12 626,48		CN C_1
7918,232	7	12 625,61		CN A_1 P A_1 R
7918,743	3	12 624,80		
7920,178	9	12 622,51		CN B_1 C_1
7920,770	2	12 621,56		
7921,056	1	12 621,11		
7922,013	1	12 619,58		
7922,891	10	12 618,19	*b do*	CN B_1 C_1 A_1 P
7923,778	1	12 616,77		
7924,092	6	12 616,27		CN B_1
7924,335	1	12 615,89		
7926,275	7	12 612,80		CN C_1
7926,790	1	12 611,98		
7927,133	2	12 611,43		
7927,940	8	12 610,15		CN A_1 P
7928,476	7	12 609,30		CN B_1 A_1 R
7929,758	7	12 607,26		CN C_1
7930,215	3	12 606,45		
7930,824	4	12 605,56		
7931,436	1	12 604,59		
7932,103	1	12 603,53		
7933,077	8	12 601,98	*b do*	CN B_1 A_1 R A_1 P
7933,499	8	12 601,31		CN C_1
7934,794	5	12 599,25		
7935,874	0	12 597,54		
7936,356	5	12 596,78		
7937,625	7	12 594,76		CN C_1
7938,018	7	12 594,14		CN B_1
7938,590	7	12 593,23		CN A_1 P
7939,220	7	12 592,23		CN A_1 R
7941,421	1	12 588,74		

hinzu. Die letzte von ihm gemessene Kante liegt bei 7624 Å. Die Messungen am großen Gitter sind wegen der großen Dispersion als sehr genau anzusehen. Weiterhin folgt im Jahre 1927 eine Arbeit von Poetker[1]), der die erste positive Gruppe von 7500 bis 10500 Å mit einer Dispersion von 9 Å/mm in erster Ordnung photographierte. Er stellte zuerst ein Kantenschema auf, in dem gemäß der Quantentheorie die Banden nach Anfangs- und Endzuständen n' und n'' eingetragen sind. Diese Aufstellung des Kantenschemas ist zweifellos richtig. Die 0, 0-Bande liegt demnach bei 9594 Å.

Die erste positive Gruppe der Stickstoffbanden wurde ebenfalls an dem großen Gitter von 6,4 m Krümmungsradius aufgenommen, und zwar mit einer Hohlkathodenröhre, die nach dem Vorbild von Frerichs von mir noch etwas umkonstruiert wurde. Die Hohlkathode bestand nicht aus Aluminium, sondern aus Stahl. Der Ansatz für die Diffusionspumpe fiel weg. Der Schlitz wurde gegenüber dem der Frerichsschen Hohlkathode verkleinert und besaß die Weite von 1,5 mm. Hierdurch wurde die Stromdichte und somit die Helligkeit bedeutend vergrößert. Die Fig. 1 zeigt die Zeichnung der Röhre und die Form der Hohlkathode.

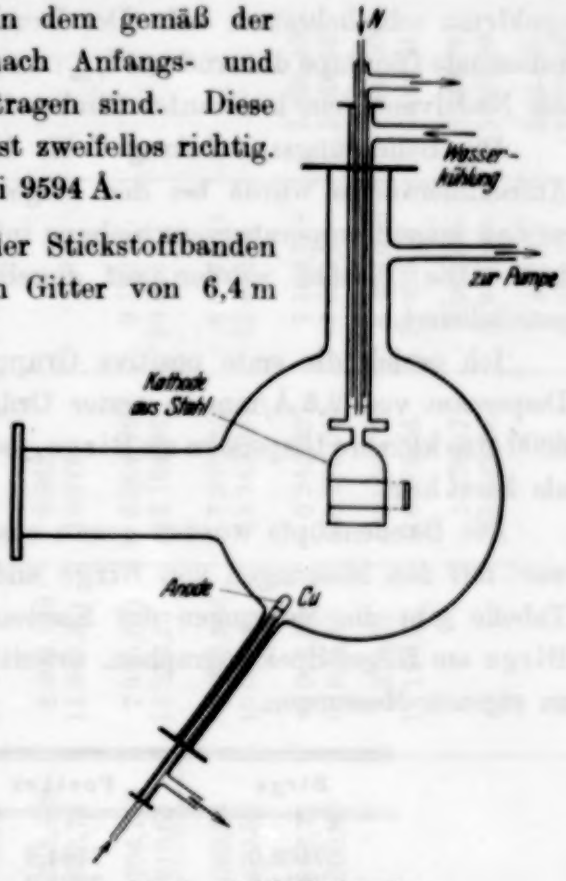


Fig. 1. Hohlkathodenröhre.

Die Einschnürung am oberen Ende dient zum Erhalten einer ziemlich hohen Temperatur, die ungefähr 800° C betrug. Um die an den Elektroden auftretende Wärmemenge abzuleiten, wurden beide durch Wasser gekühlt. Die Spannung betrug 800 bis 900 Volt und die Stromstärke 300 bis 350 Milliampere.

Die Spannung lieferte eine Gleichstrommaschine, deren Höchstleistung bei 1200 Volt und 500 Milliamp. lag. Bei dieser Anordnung darf die Strom-

[1]) A. H. Poetker, Phys. Rev. **30**, 812, 1927.

stärke 350 Milliamp. nicht übersteigen, da sonst das positive Bandenspektrum des neutralen Stickstoffmoleküls von den negativen Banden des ionisierten Stickstoffmoleküls übertroffen wird. Ist die Stromstärke also höher als 350 Milliamp., so werden die positiven Banden bedeutend schwächer, um schließlich ganz zu verschwinden, dagegen tritt das negative Bandenspektrum sehr lichtstark auf. Der Druck in der Röhre wurde durch eine rotierende Ölpumpe dauernd auf $^1/_{10}$ mm gehalten, während von oben durch ein Nadelventil ein konstanter Stickstoffstrom eingeleitet wurde.

Die Belichtungszeit betrug 7 bis 16 Stunden. Die Temperatur des Aufnahmeraumes wurde bei den langen Aufnahmen konstant gehalten, so daß keine Temperaturverschiebung infolge Ausdehnung des Gitters auftrat. Die Platten wurden auf dieselbe Weise wie schon angegeben sensibilisiert.

Ich erhielt die erste positive Gruppe von 6100 bis 8600 Å in einer Dispersion von 2,6 Å/mm in erster Ordnung. Somit habe ich zwar bis 6800 eine kleinere Dispersion als Birge, jedoch von 6800 ab eine weit größere als Poetker.

Die Bandenköpfe wurden genau ausgemessen und, soweit es möglich war, mit den Messungen von Birge und Poetker verglichen. Folgende Tabelle gibt die Messungen der Kanten von Poetker am Gitter, von Birge am Hilger-Spektrographen, soweit sie vorhanden sind, im Vergleich zu eigenen Messungen.

Birge	Poetker	Birkenbeil
7165,0	7164,6	7164,758
7274,0	7273,0	7273,329
7386,1	7386,5	7386,594
7505,6	7504,0	7503,888
7624,8	7626,13	7626,250
	7753,05	7753,168
	7896,28	7896,400
	8047,26	8047,371
	8204,62	8204,780
	8369,02	8369,188
	8541,73	8541,822

Das Kantenschema, zu dem die bereits von Birge gemessenen und von mir nachgemessenen Kanten hinzukommen, ist auf S. 9 angeführt. Die Kanten unterhalb 6185 sind den Messungen von Birge, die Kanten oberhalb 8722 den Messungen von Poetker entnommen.

Aus den Messungen von Birge, der in der Bande 6623 274 Linien gemessen hat, während ich gerade so wie von der Helm 119 messen

Kantenschema der ersten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.

n' \ n''	0	1	2	3	4	5	6	7
0	9 594 10 420							
1	8 911,57 11 218,29							
2	7 753,168 12 894,41	8 722,350 11 461,66	9 860 10 139					
3	6 875,036 14 541,37	7 626,250 13 109,00	8 541,822 11 703,89	9 599 10 415				
4	6 185,200 16 163,16	6 788,632 14 726,45	7 503,888 13 322,76	8 369,188 11 945,31	9 362 10 679			
5	5 632,75 17 748,36	6 127,37 16 315,69	6 704,763 14 910,66	7 386,594 13 534,25	8 204,780 12 184,68	9 133 10 946		
6		5 592,88 17 874,89	6 069,66 16 470,82	6 623,586 15 093,40	7 273,329 13 745,08	8 047,371 12 423,01		
7			5 553,73 18 000,90	6 013,57 16 624,44	6 544,837 15 275,01	7 164,758 13 953,36	7 896,400 12 660,52	
8				5 515,59 18 125,36	5 959,05 16 776,54	6 468,540 15 455,18	7 059,003 14 162,41	
9					5 478,47 18 248,18	5 906,01 16 927,21	6 394,721 15 633,59	6 967,830 14 347,72
10						5 442,32 18 369,37	5 854,40 17 076,42	6 322,860 15 811,26

konnte, zeigt sich, daß in meiner immerhin schon großen Dispersion wahrscheinlich viele Linien zusammenfallen, die Birge noch trennen konnte. Infolgedessen müssen viele meiner Messungen als Mittelwerte mehrerer von Birge gemessenen Linien aufgefaßt werden. Folgendes Beispiel soll dies veranschaulichen.

Birge	Birkenbeil	Birge	Birkenbeil
6623,574	6623,586	6544,881	6544,837
6623,417		6544,716	
6623,281		6544,598	
6623,120	Mittel 6623,100	6544,432	Mittel 6544,457
6622,915		6544,237	
6622,795		6544,095	
6622,658	6622,664	6543,942	6543,951

Durch die große Anzahl der nicht aufgelösten Linien wird die Analyse sehr erschwert, ja fast unmöglich gemacht. Jedoch lassen die Banden deutlich zwei Zweige erkennen, die wahrscheinlich als P-Zweig und R-Zweig zu deuten sind. Auch hier kann man, wie bei der zweiten positiven Gruppe, mehrere Dublette unterscheiden, die aus einer starken und einer schwachen Komponente bestehen.

Die Kombinationsbeziehungen sind:

$$R_i(m+1) - P_i(m-1) = F_i(m+1) - F_i(m-1) = \Delta F_i$$
$$R_i(m) - P_i(m) = f_i(m+1) - f_i(m-1) = \Delta f_i.$$

Es konnten jedoch keine eindeutigen Differenzen festgestellt werden. Ich ging bei den Kombinationsbeziehungen so vor, daß ich nach dem Vorbild der zweiten positiven Stickstoffgruppe je zwei Banden einer Längsserie und einer Querserie kombinierte. Die Differenzen zweier Banden einer Längsserie stimmen ziemlich gut überein; wird dagegen die unter einer Bande im Kantenschema liegende Bande derselben Querserie hinzugenommen, so weichen die Differenzen sehr weit voneinander ab. Versucht wurden die Kombinationsbeziehungen zuerst an den Banden 6623, 7273, 6544, und zwar gehören 6623, 7273 derselben Längsserie, 6623, 6544 derselben Querserie an, wie aus dem Kantenschema zu ersehen ist. Es wurden Linien zusammengestellt, die den Abständen und der Intensität gemäß zusammengehören konnten.

Die Linien der Banden 6623, 6544, 7273 wurden nun zu folgenden Serien zusammengefaßt:

Bande 6623. *P*-Serie

6623,586	15 093,40	6607,313	15 129,57
6622,664	15 095,50	6604,093	15 137,95
6621,532	15 098,09	6600,202	15 146,88
6619,677	15 102,31	6596,001	15 156,52
6618,125	15 105,86	6591,446	15 167,00
6616,134	15 110,40	6586,492	15 178,40
6613,701	15 115,96	6581,195	15 190,62
6610,993	15 122,15	6575,523	15 203,72

Bande 6623. *R*-Serie

6616,878	15 108,70
6614,988	15 113,02
6612,200	15 119,39
6609,379	15 125,84
6605,966	15 132,66
6602,201	15 142,29
6598,257	15 151,34
6593,748	15 161,62
6589,035	15 172,55
6583,880	15 184,43
6578,189	15 197,56
6572,481	15 210,76

Bande 6544. *P*-Serie

6544,837	15 275,01
6543,985	15 277,00
6543,294	15 278,62
6542.278	15 280,89
6541,082	15 283,78
6539,609	15 287,22
6537,522	15 292,10
6535,167	15 297,61
6532,577	15 303,68
6529,451	15 311,00
6525,971	15 319,17
6522,219	15 327,98
6518,142	15 337,56
6513,623	15 348,21
6508,847	15 359,47
6503,617	15 371,82
6498,167	15 384,71
6492,186	15 398,89
6485,814	15 414,01
6479,132	15 429,91
6472,113	15 446,65

Bande 6544. *R*-Serie

6544,457	15 275,90
6543,520	15 278,08
6542,725	15 279,94
6541,751	15 282,21
6538,475	15 289,87
6536,422	15 294,67
6533,165	15 302,30
6530,991	15 307,40
6527,765	15 314,96
6524,092	15 323,58
6520,166	15 332,81
6515,833	15 343,00
6511,280	15 353,73
6506,329	15 365,41
6500,934	15 378,16
6495,178	15 391,79
6488,931	15 406,61
6482,093	15 422,86
6474,845	15 440,13

Bande 7273. *P*-Serie

7273,023	13 745,66
7272,088	13 747,43
7270,813	13 749,84
7269,153	13 752,98
7267,037	13 756,98
7264,446	13 761,89
7261,349	13 767,76
7257,687	13 774,70
7253,532	13 782,60
7248,737	13 791,71
7243,469	13 801,74
7237,759	13 812,63
7231,525	13 824,54
7224,788	12 837,43
7217,502	13 851,40
7209,677	13 866,43
7201,387	13 882,40

Bande 7273. *R*-Serie

7273,329	13 745,08
7272,665	13 746,34
7271,439	13 748,65
7270,175	13 751,05
7268,049	13 755,07
7265,690	13 759,53
7262,841	13 764,88
7259,737	13 771,00
7255,642	13 778,59
7251,223	13 786,98
7246,077	13 796,77
7240,587	13 807,23
7234,359	13 819,22
7227,834	13 831,58
7220,869	13 844,94
7213,589	13 858,91
7205,578	13 874,32

Die folgende Tabelle bringt als Probe die vollständige Messung der Bande 6468. Der Fehler beträgt wegen des diffusen Aussehens der Bandenlinien $\pm$ 0,01 Å.

Ferner wurden in der Bande 6544 102, 6623 106, 7273 96, 7386 130, 7504 127 Linien gemessen.

Die Bande 6468.

Wellenlänge Å	Schwingungszahl	Intensität	Bemerkungen	Wellenlänge Å	Schwingungszahl	Intensität	Bemerkungen
6468,540	15 455,18	6	Kante	6435,949	15 533,44	5	
6468,163	15 456,08	6		6435,340	15 534,91	3	*s d*
6466,535	15 459,97	3		6434,747	15 536,34	4	
6466,035	15 461,16	3		6433,563	15 539,20	4	
6465,477	15 462,50	4	*d*	6433,074	15 540,38	3	
6465,038	15 463,55	4		6432,101	15 542,73	5	
6464,907	15 463,86	5		6431,761	15 543,56	5	
6464,640	15 464,50	5		6431,124	15 545,09	4	
6463,164	15 468,03	3	*u*	6430,168	15 547,41	4	
6462,463	15 469,71	3		6429,600	15 548,78	2	*s d*
6461,284	15 472,53	3		6429,159	15 549,85	2	*s d*
6460,794	15 473,71	4		6428,456	15 551,55	6	
6459,729	15 476,26	3		6427,874	15 552,95	5	
6458,937	15 478,15	6		6426,593	15 556,06	3	
6458,380	15 476,49	6		6426,179	15 557,06	3	
6457,749	15 481,00	6		6425,827	15 557,91	3	
6456,884	15 483,08	6		6425,511	15 558,67	3	
6456,343	15 484,37	4		6424,591	15 560,90	4	
6454,816	15 488,04	3		6424,072	15 562,16	3	
6453,731	15 490,64	4		6423,192	15 564,29	6	
6452,737	15 493,03	4		6420,737	15 570,24	4	
6452,006	15 494,78	3		6420,251	15 571,42	6	
6451,278	15 496,53	3		6417,364	15 578,43	3	
6450,256	15 498,99	4		6415,461	15 583,05	4	
6449,803	15 500,07	3		6414,915	15 584,37	3	
6448,924	15 502,19	4		6414,372	15 585,69	3	
6448,470	15 503,28	4		6413,269	15 588,37	2	
6447,928	15 504,58	3		6412,755	15 589,62	3	
6447,358	15 505,95	3		6411,851	15 591,82	2	
6446,601	15 507,77	5		6411,263	15 593,25	3	
6445,971	15 509,29	3	*d*	6410,161	15 595,93	5	
6444,641	15 512,49	5		6409,746	15 596,94	3	
6443,422	15 515,42	3		6408,765	15 599,33	3	
6442,602	15 517,40	5		6408,167	15 600,79	3	
6442,170	15 518,44	3		6407,443	15 602,55	2	*s d*
6441,774	15 519,39	3		6406,855	15 603,98	2	
6440,869	15 521,59	6	*d*	6406,312	15 605,30	2	
6440,227	15 523,12	5		6404,820	15 608,94	3	
6439,712	15 524,36	2		6404,336	15 610,12	5	
6439,235	15 525,51	6		6403,765	15 611,53	3	
6438,931	15 526,25	6		6402,550	15 614,47	3	
6438,250	15 527,89	5		6400,637	15 619,14	3	
6437,141	15 530,56	3		6400,204	15 620,19	3	

Die vollständigen Tabellen hierfür stehen Interessenten in Abschrift zur Verfügung; sie sind im Physikalischen Institut der Universität Bonn deponiert.

3. Das vom Kohlenstoff herrührende Spektrum. Das Bandenspektrum des Kohlenstoffs ist unter dem Namen Swan-Spektrum schon lange bekannt. Schon Komp[1]) und Leinen[2]) photographierten diese Banden im violetten Teil des Spektrums und geben genaue Meßwerte der einzelnen Bandenlinien an. Ferner stellt Mecke[3]) in seinen zusammenfassenden Berichten über Bandenspektren ein Kantenschema dieser Banden auf. Die höchste nach dem Roten hin gelegene Bande des Kantenschemas liegt bei 6188 Å. Im Jahre 1927 ordnete John D. Shea[4]) auf Grund der Messungen von Komp und Leinen einen Teil der Banden ein.

Es ist verwunderlich, daß diese Banden im Kohlebogen, wenn er in atmosphärischer Luft brennt, so stark unterdrückt werden; dies ist nur dadurch zu erklären, daß die anderen Spektren, die vorher schon besprochen wurden, viel leichter anregbar sind.

Ich benutzte die bekannte Methode, den Kohlebogen in Kohlensäureatmosphäre brennen zu lassen, um die störenden Banden des Cyans und des Stickstoffs möglichst auszuschalten.

Die Swan-Banden traten auf den Aufnahmen deutlich hervor, jedoch wurden weiter als 6188 Å nach dem Roten hin keine Banden des Spektrums mehr festgestellt. Wohl traten wiederum die positiven Stickstoffbanden auf, was auf eine kleine Verunreinigung der Kohlensäure durch Stickstoff bzw. auf eine Adsorption der Kohle zurückzuführen ist. Dies ist ein weiterer Beweis für die leichte Anregbarkeit der positiven Stickstoffbanden. Es genügt also nur eine Spur von Stickstoff, um sie hervorzurufen; jedoch sind diese im Vergleich zu den mit dem Kohlebogen in Luft und mit der Hohlkathode in Stickstoff gemachten Aufnahmen viel schwächer.

---

[1]) R. Komp, ZS. f. wiss. Photogr. **10**, 117, 1911. — [2]) J. Leinen, ebenda **3**, 137, 1905. — [3]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925; **28**, 479, 1927. — [4]) John D. Shea, Phys. Rev. **30**, 825, 1927.

Die elektrische Leitfähigkeit der CuPd-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. (Mit einem Nachtrag betr. Cu_3Pt.)

Von **H. J. Seemann** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1933.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen an Cu_3Au-, Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen wurde an sechs CuPd-Legierungen (Pd-Gehalte von rund 38 bis 53 Atom-%) im Zustand ungeordneter und geordneter Atomverteilung der elektrische Widerstand in tiefer Temperatur (flüssiger Stickstoff und Wasserstoff) und der spezifische elektrische Widerstand bei Zimmertemperatur gemessen. Während der bei Zimmertemperatur gemessene spezifische Widerstand der getemperten Legierungen um ein Vielfaches geringer ist als derjenige der abgeschreckten Legierungen, zeigen die r-Werte der getemperten Legierungen eine sehr viel geringere Abnahme, d. h. der Widerstandsabfall in tiefer Temperatur ist in den beiden Zuständen nicht wesentlich verschieden; man sieht das am besten aus dem Vergleich mit dem Verhalten der reinen Metalle. Die Beziehungen zur Konstitution der geordneten CuPd-Mischphasen und damit zusammenhängende Fragen werden erörtert. — In einem Nachtrag werden Messungen an einer Cu_3Pt-Legierung mit 22,9 Atom-% Pt in Ergänzung zu den früheren Untersuchungen im Cu_3Pt-Gebiet mitgeteilt.

1. Einleitung.

In zwei früheren Mitteilungen wurde über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in tiefer Temperatur an Cu_3Au-, Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen mit statistisch regelloser und mit geordneter Atomverteilung berichtet[1]). Bei diesen Legierungen erfolgt die Ordnung der Atome im Mischkristall der beiden Komponenten ohne Änderung des Gittertypus vermöge einer einphasigen Umwandlung. An dieses Gebiet schließt sich in jedem der drei Systeme Cu—Au, Cu—Pd und Cu—Pt nach höheren Au-, Pd- bzw. Pt-Gehalten ein zweites Umwandlungsgebiet an, in dem (im Gegensatz zum ersten Umwandlungsgebiet!) die Bildung der geordneten Atomverteilung mit einer Änderung des Gitters verknüpft ist. Hier ist also bei einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften im Zustand geordneter und ungeordneter Atomverteilung jeweils auch die Gitteränderung in Betracht zu ziehen, was für die theoretische Deutung naturgemäß eine wesentliche Erschwerung gegenüber den Verhältnissen im ersten Umwandlungsgebiet bedeutet.

In der vorliegenden Mitteilung wird über Widerstandsmessungen in tiefer Temperatur an Legierungen aus dem zweiten Umwandlungsgebiet

[1]) H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **62**, 824, 1930 (Cu_3Au); **84**, 557, 1933 (Cu_3Pd, Cu_3Pt).

des Systems Cu—Pd berichtet. Wir bezeichnen dieses Gebiet als CuPd-Gebiet. Nach den grundlegenden Untersuchungen von Johansson und Linde[1]) erstreckt es sich von etwa 36 Atom-% Pd bis fast genau 50 Atom-% Pd. Bei der Umwandlung ändert sich das Gitter: Es ist im Zustand regelloser Atomverteilung („normaler Mischkristall") kubisch-flächenzentriert wie das Gitter der beiden Komponenten, im Zustand geordneter Atomverteilung („geordnete Mischphase") kubisch-raumzentriert vom CsCl-Typ.

Zur Untersuchung gelangten sechs Legierungen (Gehalte s. unten), die im versuchsfertigen Zustand von der Firma *Siebert* in Hanau geliefert wurden. Die Proben hatten die Form kreiszylindrischer Stäbchen von rund 3 mm Durchmesser und 60 mm Länge. Die Montierung der Proben und die Messung des elektrischen Widerstandes erfolgte in der gleichen Weise wie in den früheren Arbeiten (l. c.).

Die Ergebnisse sind in den unten folgenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Spalte jeder Tabelle gibt die Bezeichnung der Legierungen in römischen Buchstaben, die zweite den analytisch ermittelten Gehalt in Atom-% Pd; in die folgenden beiden Spalten sind die Widerstandsverhältnisse $r_t = w_t/w_0$[2]), die ein Maß für die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes („Temperaturkoeffizient") sind, und in die letzte Spalte die spezifischen Widerstände ϱ bei Zimmertemperatur (18° C) eingetragen. Wir besprechen nun die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen.

2. *Ergebnisse.*

A) Ausgangszustand. Die Legierungen wurden nach dem Guß kalt verformt unter Zwischenschaltung von Glühungen bei 800° C. Die Ergebnisse der Messungen in diesem „Ausgangszustand" sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wir kommen auf diese Ergebnisse in Abschnitt C zurück.

Tabelle 1.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	r — 195,41°	r — 252,8°	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
I	37,9	0,926	0,911	$26_{,1}$
II	40,3	0,783	0,738	$7{,}8_2$
III	43,6	0,708	0,646	$6{,}0_9$
IV	46,5	0,931	0,915	$34_{,6}$
V	49,6	0,951	0,939	$39_{,0}$
VI	52,8	0,963	—	$43_{,4}$

[1]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; **82**, 449, 1927. — [2]) w_t Widerstand bei der Versuchstemperatur t, w_0 Widerstand bei 0° C, gemessen bei jeweils gleichem Abstand der Potentialdrähte am Probestab.

B) Zustand regelloser Atomverteilung (Mischkristalle). Nach den Messungen im Ausgangszustand wurden die Legierungen etwa 3 Stunden lang bei etwa 950° C geglüht und anschließend so rasch wie möglich in Wasser von Zimmertemperatur abgeschreckt. Das Glühen erfolgte im Quarzrohr unter dauerndem Abpumpen mittels Diffusionspumpe, so daß auf diese Weise der Gasgehalt der Proben sicher sehr weitgehend entfernt werden konnte.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen im abgeschreckten Zustand enthält die folgende Tabelle[1]).

Tabelle 2.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	r — 195,09° C	r — 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
I	37,9	$0{,}940_5$	0,928	$27_{,6}$
II	40,3	0,943	0,932	$30_{,0}$
III	43,6	$0{,}938_5$	0,925	$32_{,1}$
IV	46,5	0,941 [0,935]	0,927	$34_{,9}$ [$33_{,7}$]
V	49,6	0,951	0,940	$38_{,2}$
VI	52,8	0,962	0,952	$42_{,4}$

Die ϱ- und r-Werte laut Tabelle 2 sind in die Fig. 1 bis 3 (Kreuze) eingetragen. Der Verlauf von ϱ nach den Messungen von Johansson und Linde ist in Fig. 1 weggelassen, da er mangels genügender Meßpunkte nicht genügend sicher erscheint. Diese Autoren bemerken, daß die abgeschreckten Legierungen im CuPd-Gebiet (38 bis 50% Pd) kubisch-flächenzentriertes Gitter andeuten; die Linien im Röntgenbild seien aber sehr lückenhaft und besonders in der Nähe von 50 Atom-% Pd würden nur einzelne Flecken hervortreten. Das soll nach Johansson und Linde daher rühren, daß die Hauptmasse der Legierungen sich in einem „halb amorphen Zwischenzustand" befindet. Es ist nicht klar, was man darunter verstehen soll. Meine Messungen lassen keine Anomalie erkennen. Die Meßpunkte für den spezifischen Widerstand in Fig. 1 liegen gut auf einem kontinuierlichen Kurvenzweig, und seiner Verlängerung nach geringeren Pd-Gehalten passen sich meine früheren Messungen an den Cu_3Pd-Legierungen befriedigend an.

[1]) Legierung IV wurde im Anschluß an die mehrmaligen Wärmebehandlungen (s. unten) nochmals abgeschreckt. Die danach gemessenen Werte, in Tabelle 2 in eckige Klammern gesetzt, stimmen mit den nach dem ersten Abschrecken erhaltenen befriedigend überein. Das zweite Abschrecken erfolgte durch einen unglücklichen Zufall nicht so schroff wie das erste, sonst wäre die Übereinstimmung wohl noch besser.

Hervorzuheben ist noch die sehr geringe Änderung der r-Werte der abgeschreckten Legierungen (Fig. 2 und 3) im Vergleich zu der beträchtlichen Änderung des spezifischen Widerstandes bei Zimmertemperatur als Funktion des Pd-Gehalts (Fig. 1); mit anderen Worten ist also der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in tiefer Temperatur für die abgeschreckten Cu Pd-Legierungen nahezu der gleiche.

C) Zustand geordneter Atomverteilung (geordnete Mischphasen). Nach den Messungen im abgeschreckten Zustand wurden die Legierungen zwecks Herstellung einer geordneten Atomverteilung in der Regel in hochevakuierte Röhrchen aus Hartglas eingeschlossen und getempert[1]). Wir besprechen zunächst die Versuche mit den Proben I, II und III mit den niedrigeren Pd-Gehalten und danach diejenigen mit den Proben IV, V und VI mit den höheren Pd-Gehalten.

α) Legierungen I, II und III. Wie ein Blick auf die Tabellen 1 und 2 zeigt, weichen bei den Legierungen II und III die im Ausgangszustand gemessenen ϱ- und r-Werte von den im abgeschreckten Zustand gemessenen auffallend ab, während sie bei den übrigen Legierungen nahe übereinstimmen. Das deutet darauf hin, daß die Legierungen II und III im Ausgangszustand bereits die geordnete Atomverteilung besaßen, die sich bei diesen Zusammensetzungen offenbar leicht einstellt. In der Tat genügte eine rund sechsstündige Abkühlung der vorher abgeschreckten Proben von etwa 650° auf 450° C (eine sehr kurze Wärmebehandlung im Vergleich zu den bei den übrigen Legierungen notwendigen, s. unten), um ungefähr die gleichen ϱ- und r-Werte[2]) zu erhalten wie im Ausgangszustand, wie die Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	$r_{-195{,}24°\,C}$	$\varrho \cdot 10^6\ \Omega$ cm bei 18° C
II	40,3	0,792	$8{,}0_0$
III	43,6	0,702	$5{,}9_7$

Um den Einfluß einer längeren Temperung festzustellen, wurden die Proben II und III nach der ersten Temperung zusammen mit der ab-

[1]) Bei der Auswahl der für die Wärmebehandlung geeigneten Temperaturbereiche wurde auf die Ergebnisse einer Untersuchung von G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde (Ann. d. Phys. **86**, 291, 1928) Bezug genommen. — *Anmerkung bei der Korrektur.* Leider hatte ich die Angaben betreffend Wärmebehandlung bei Svensson (l. c.) übersehen. — [2]) In flüssigem Wasserstoff wurde in dieser Versuchsreihe nicht gemessen. Das Ergebnis für $r_{-252{,}8°}$ ist aber wohl das gleiche wie für $r_{-195°}$.

geschreckten Legierung I rund 118 Stunden zwischen etwa 450 und 600° C getempert (zweite Temperung). Die Ergebnisse der danach ausgeführten Widerstandsmessungen enthält Tabelle 4.

Tabelle 4.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	r – 195,49° C	r – 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
I	37,9	0,814	0,773	$8,9_2$
II	40,3	0,772	$0,729_5$	$8,1_0$
III	43,6	0,704	0,642	$6,0_7$

Legierung I zeigt eine sehr kräftige Erniedrigung des spezifischen Widerstandes und eine im Vergleich dazu viel geringere Erniedrigung der r-Werte gegenüber den entsprechenden Werten im abgeschreckten Zustand; ebenso liegen die Verhältnisse bei den Legierungen II und III. Bei den letzteren hat die zweite Temperung die nach der ersten Temperung erhaltenen Ergebnisse nicht wesentlich geändert, wenn man von den etwas unregelmäßigen Unterschieden bei Legierung II (s. Tabelle 1, 3 und 4) absieht.

Die dem Zustand geordneter Atomverteilung entsprechenden ϱ- und r-Werte der Legierungen I, II und III sind in die Fig. 1 bis 3 (Kreise) eingetragen, und zwar wurden hierzu die nach der zweiten Temperung erhaltenen Werte (Tabelle 4) gewählt.

β) Legierungen IV, V und VI. Bei diesen Legierungen geht das Einordnen der Atome schwieriger vor sich; es erfordert daher längere Wärmebehandlung. Die erste Temperung — rund 166 Stunden zwischen 550 und 650° C — ergab für Legierung IV eine geringe Abnahme von ϱ um etwa 10%, bei V und VI keine nennenswerte Änderung; auf Angabe der Zahlenwerte sei verzichtet. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen nach der zweiten Temperung — rund 70 Stunden zwischen etwa 470 und 600° C — enthält Tabelle 5. Legierung IV zeigt eine beträchtliche Erniedrigung des spezifischen Widerstandes in Verbindung mit einer geringeren Abnahme der r-Werte, während bei V und VI wiederum keine nennenswerte Änderung gegenüber den Werten nach der ersten Temperung bzw. im abgeschreckten Zustand eingetreten ist (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 5.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	r – 195,11° C	r – 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
IV	46,5	0,888	0,863	$25_{,3}$
V	49,6	0,948	0,935	$38_{,0}$
VI	52,8	0,960	0,950	$42_{,5}$

Die Legierungen IV und V wurden nun noch einer sehr ausgiebigen dritten Temperung zwischen etwa 470 und 550° C unterworfen, die rund 14 Tage dauerte. Die Ergebnisse der danach ausgeführten Widerstandsmessungen gibt Tabelle 6; die ϱ- und r-Werte[1]) sind außerdem in die Fig. 1 bis 3 (Kreise) eingetragen. Die im Vergleich zu der außerordentlich starken Erniedrigung des ϱ-Wertes von Legierung IV geringe Abnahme des ϱ-Wertes von Legierung V (vgl. die Werte nach der zweiten Temperung in Tabelle 5) deutet an, daß man sich bei der Zusammensetzung von Legierung V an der Grenze des Umwandlungsgebietes befindet, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Johansson und Linde. (Weiteres hierüber Ziff. 3.) Für die jenseits dieser Grenze liegende Legierung VI ist daher keine Änderung der ϱ- und r-Werte durch Tempern zu erwarten; diese Legierung wurde daher von der dritten Temperung ausgeschlossen.

Tabelle 6.

Legierung	Gehalt in Atom-% Pd	r — 195° C	r — 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
IV	46,5	0,61	$\sim$ 0,52	$5{,}8_6$
V	49,6	0,93	—	$34{,}_9$

3. Besprechung der Ergebnisse im Zusammenhang mit der Konstitution der geordneten CuPd-*Mischphasen.*

Wir besprechen zunächst die Ergebnisse in ihrer Beziehung zur Konstitution der geordneten CuPd-Mischphasen und lassen anschließend im folgenden Abschnitt eine spezielle Diskussion der ϱ- und r-Werte folgen.

In Fig. 1 gibt die gestrichelte Kurve den ungefähren Verlauf des spezifischen Widerstandes der CuPd-Legierungen mit geordneter Atomverteilung nach Johansson und Linde (l. c.), dem sich die für die getemperten Legierungen II bis V erhaltenen Werte gut anschließen. Dagegen fällt

[1]) Der Wert $r_{-195°\,C}$ ist aus Messungen in flüssiger Luft ermittelt mit der Annahme eines linearen Verlaufs des Widerstandes zwischen dieser Temperatur und 0° C. Da bei diesen nachträglich in München ausgeführten Messungen kein genaues Thermometer zur Verfügung stand, wurde die Temperatur der flüssigen Luft zu — 186° C angenommen. Unter diesen Umständen sind die in Tabelle 6 angegebenen $r_{-195°}$-Werte mit einer Unsicherheit behaftet, die jedoch höchstens 3% betragen dürfte; dementsprechend haben wir diesmal auch nur die ersten beiden Stellen hinter dem Komma berücksichtigt. Messungen in flüssigem Wasserstoff konnten leider nicht ausgeführt werden. Der in Tabelle 6 angeführte Wert $\sim$ 0,52 für Legierung IV ist berechnet unter Bezugnahme auf die Ergebnisse für Legierung III, was nach unseren Erfahrungen erlaubt sein dürfte.

der Wert für Legierung I beträchtlich heraus. Danach scheint sich also das CuPd-Umwandlungsgebiet zu beträchtlich geringeren Pd-Gehalten zu erstrecken, worauf in noch ausgeprägterem Maße die r-Kurven (Fig. 2 und 3) hindeuten. Ferner weisen darauf neuere Messungen von Svensson[1]) hin, dessen ϱ-Werte (ebenfalls für 18° C) in Fig. 1 durch Punkte gekennzeichnet sind. Im übrigen Bereich schließen sich Svenssons ϱ-Werte den von mir und von Johansson und Linde gemessenen befriedigend an, von einigen Streuungen abgesehen. Für eine getemperte Legierung mit 47 Atom-% Pd erhielt Svensson den kleinsten ϱ-Wert von $4{,}0 \cdot 10^{-6}\,\Omega \cdot$ cm.

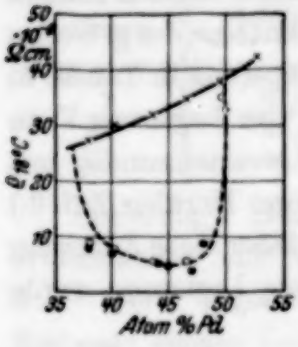


Fig. 1.
× abgeschreckt, } eigene
○ getempert, } Messungen
● getempert nach Svensson.

Sehr bemerkenswert ist die ausgeprägte Asymmetrie des Umwandlungsgebietes in bezug auf die stöchiometrische Zusammensetzung CuPd (1 Cu : 1 Pd), bei welcher von den beiden Teilgittern, die das raumzentrierte Gitter der geordneten Mischphase bilden, das eine nur mit Cu-, das andere nur mit Pd-Atomen bzw. -Ionen besetzt sein müßte. Nach den bisherigen Versuchen sind weder bei dieser ausgezeichneten Zusammensetzung noch bei höheren Pd-Gehalten durch Tempern geordnete Atomverteilungen mit jenem Grundgitter zu erhalten. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie im Cu_3Pd- (und Cu_3Pt-) Gebiet. In der vorhergehenden Mitteilung[2]) wurde bereits auf den mutmaßlichen Zusammenhang dieser Asymmetrie der Umwandlungsgebiete mit dem eigentümlichen Zustand des Pd im Mischkristall mit Cu hingewiesen. Wie aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität gefolgert werden kann, findet bei der Lösung von Cu in Pd ein Übergang von Pd-Ionen in elektrisch ungeladene Pd-Atome unter Bindung von je einem Elektron pro Ion statt; gleichzeitig tritt eine entsprechende Abnahme der Konzentration „freier" Metallelektronen ein[3]). Nach den Messungen von Svensson (l. c.) befindet sich das Pd in den Cu—Pd-Mischkristallen im Bereich von 0 bis 50 Atom-% Pd völlig oder zum größten Teil im Atomzustand. Betrachtet man nun etwa die stöchiometrische Zusammensetzung CuPd, so würden zur Bildung des Pd-Teilgitters der geordneten Mischphase größtenteils nur ungeladene Pd-Atome

[1]) B. Svensson, Ann. d. Phys. **14**, 699, 1932. — [2]) H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **84**, 557, 1933. — [3]) Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Folgerung aus dem Suszeptibilitätsverlauf der Cu—Pd-Mischkristalle mit regelloser Atomverteilung gezogen ist.

bei einem entsprechenden Defizit an „freien" Elektronen zur Verfügung stehen; man kann sich vorstellen, daß ein solches Gitter sehr instabil ist und daher (in Verbindung mit dem Cu-Teilgitter) auch nicht zustande kommt. Entsprechendes gilt für Legierungen mit mehr als 50 Atom-% Pd[1]). Unterhalb 50 Atom-% Pd, bei größerem Cu-Gehalt, kann das erwähnte Pd-Teilgitter durch überschüssig eingebaute Cu-Ionen stabiler gemacht werden. In diesem Gebiet lassen sich daher auch die flächenzentriert-kubischen Mischkristalle in geordnete CuPd-Mischphasen umwandeln. Das raumzentriert-kubische Gitter derselben hat man sich nach Johansson und Linde aufgebaut zu denken aus einem nur von Cu-Ionen besetzten Teilgitter und einem zweiten Teilgitter, in dem ein Teil der Pd-Atome durch Cu-Ionen entsprechend der Zusammensetzung der Legierungen substituiert ist.

Wie wir oben sahen, stellt sich die geordnete CuPd-Mischphase bei den Legierungen II und III mit den geringeren Pd-Gehalten sehr viel leichter ein als bei den Legierungen IV und V mit den höheren Pd-Gehalten. Bei Legierung I mit dem geringsten Pd-Gehalt erfordert jedoch im Gegensatz zu II und III die Bildung der geordneten Atomverteilung eine längere Temperung. Von dem Versuch einer Deutung dieses Befundes sei vorerst abgesehen. Zu beachten ist hierbei, daß nach Johansson und Linde zwischen 40 und 50 Atom-% Pd in den getemperten Legierungen stets nur das raumzentriert-kubische Gitter der geordneten Mischphase gefunden werden konnte, während unterhalb 40 Atom-% Pd neben dem raumzentriert-kubischen Gitter mitunter das flächenzentriert-kubische des Mischkristalls mit regelloser Atomverteilung, mitunter auch nur das erstere, auftrat, ohne daß die Abkühlungsbedingungen wesentlich verschieden waren. Wurden jedoch diese Legierungen nach Ausglühen bei hoher Temperatur abgeschreckt und danach bei etwa 400° C getempert, so trat nur die raumzentriert-kubische Phase auf; diese Bedingungen trafen bei den vorliegenden Versuchen zu, allerdings wurde das Tempern bei höheren Temperaturen als 400° C ausgeführt (s. oben).

---

[1]) Bei den höheren Pd-Gehalten, vor allem bei Annäherung an das reine Pd, nimmt nach Ausweis des Suszeptibilitätsdiagramms der Anteil der Pd-Ionen im Mischkristall sehr rasch zu. Demgemäß herrschen in diesem Bereich etwas andere Bindungsverhältnisse als im Bereich unter 50 Atom-% Pd. Dieser Unterschied tritt in der Tat auch in der Kurve des spezifischen Widerstandes (18° C) für den Gesamtbereich der Cu—Pd-Mischkristalle deutlich hervor (vgl. Fig. 2, S. 454 bei Johansson u. Linde, Ann. d. Phys. **82**, 449, 1927, und Fig. 4, S. 705 bei Svensson, l. c.). Es wäre von Interesse, diesen Zusammenhang näher zu untersuchen.

In den Fig. 2 und 3 geben die gestrichelten Kurven den Verlauf der r-Werte für die getemperten Legierungen[1]); sie haben ein etwas anderes Aussehen als die ϱ-Kurve (Fig. 1).

Generell ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die ϱ- und r-Werte für die getemperten Legierungen noch nicht dem Zustand bestmöglicher Ordnung der Atome entsprechen und daher durch günstigere Wärme-

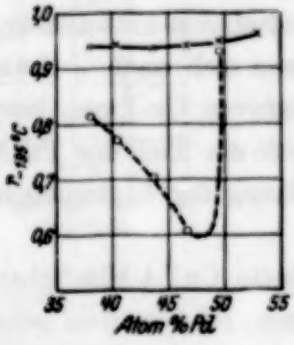


Fig. 2.

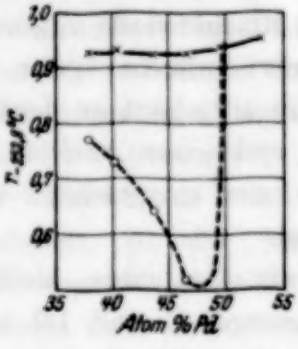


Fig. 3.

× abgeschreckt, ○ getempert.

behandlung noch etwas weiter herabgedrückt werden können. Nach unseren Erfahrungen sind jedoch hierdurch wesentliche Änderungen nicht mehr zu erwarten.

Hingewiesen sei noch auf den charakteristischen Unterschied zwischen dem CuPd- und dem CuAu-Umwandlungsgebiet. Im Gegensatz zum CuPd-Gebiet mit seiner ausgeprägten Asymmetrie ist das CuAu-Gebiet symmetrisch zur stöchiometrischen Zusammensetzung CuAu (1 Cu : 1 Au). Auch in der Größe der Änderung der ϱ- und r-Werte infolge Ausbildung der geordneten Atomverteilung bestehen bemerkenswerte Unterschiede. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung CuAu, welche die größten Änderungen zeigt, verringert sich nach kürzlich veröffentlichten eingehenden Versuchen von Pospíšil[2]) der spezifische Widerstand ungefähr im Verhältnis 1 : 4, der $r_{-252{,}8^\circ C}$-Wert ist 0,2424. Einer im Vergleich zu den CuPd-Legierungen geringeren Änderung des bei Zimmertemperatur gemessenen spezifischen Widerstandes steht also ein stärkerer Widerstandsabfall in tiefer Temperatur gegenüber (s. folgende Ziffer). Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen dem Cu_3Au-Gebiet einerseits und den Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Gebieten andererseits.

---

[1]) Dicht unterhalb 50 Atom-% Pd sind die Kurven durch Meßpunkte nicht genau festzulegen. Der eingezeichnete Verlauf in dieser Gegend scheint uns jedoch im Hinblick auf die ϱ-Kurve und frühere Erfahrungen (Cu_3Au, Cu_3Pd, Cu_3Pt) gerechtfertigt. — [2]) V. Pospíšil, Ann. d. Phys. **18**, 497, 1933.

4. *Spezielle Diskussion der ϱ- und r-Werte.*

Mit der Bildung der geordneten Atomverteilung ist eine außerordentlich starke Erniedrigung des bei Zimmertemperatur gemessenen spezifischen Widerstandes der CuPd-Legierungen verbunden. Wie man aus Fig. 1 und den zugehörigen Tabellen entnimmt, ist die Abnahme am stärksten bei Legierung IV (mit 46,5 Atom-% Pd): Der spezifische Widerstand der geordneten Mischphase beträgt hier nur noch rund $^1/_6$ des Wertes im Zustand regelloser Atomverteilung. Noch erheblich stärker ist die Abnahme bei der von Svensson untersuchten Legierung mit 47 Atom-% Pd: Der $\varrho_{18^0\,C}$-Wert der getemperten Probe beträgt hier nur noch rund $^1/_9$ des im abgeschreckten Zustand gemessenen Wertes. Wir haben es also hier mit Legierungen zu tun, die bei Zimmertemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von der Größe wie die besser leitenden reinen Metalle besitzen[1]). Der spezifische Widerstand der getemperten Legierungen zwischen 38 und etwa 48 Atom-% Pd (s. Fig. 1) ist durchweg kleiner als der spezifische Widerstand des reinen Palladiums mit $\varrho = 10{,}4 \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm bei 18^0 C[2]). Der spezifische Widerstand von reinem Kupfer ist $1{,}67 \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm bei 18^0 C; er liegt noch unter den Legierungswerten, aber der ϱ-Wert von Svenssons Legierung mit 47 Atom-% Pd mit $4{,}0 \cdot 10^{-6}\,\Omega$ cm bei 18^0 C kommt ihm schon ziemlich nahe.

Um so erstaunlicher ist der geringe Abfall des Widerstandes dieser Legierungen in tiefer Temperatur, vor allem in flüssigem Wasserstoff ($-252{,}8^0$ C). Mit der Bildung der geordneten Atomverteilung ist zwar durchweg eine Abnahme der r-Werte verbunden (s. Fig. 2 und 3). Die Änderung ist jedoch im Vergleich zu derjenigen des spezifischen Widerstandes bei Zimmertemperatur sehr gering; die r-Werte der geordneten Mischphasen sind immer noch von derselben Größenordnung wie diejenigen der Mischkristalle mit regelloser Atomverteilung. Man sieht das am besten aus dem Vergleich mit den reinen Metallen. Für Palladium ist $r_{-252{,}8^0\,C} = 0{,}0093$, für Kupfer $= 0{,}00259$, während für Legierung IV, die im Vergleich zu den übrigen den stärksten Widerstandsabfall im getemperten Zustand zeigte, $r_{-252{,}8^0\,C} \sim 0{,}52$ gefunden wurde.

Der geringe Abfall des Widerstandes dieser Legierungen in tiefer Temperatur deutet an, daß trotz der starken Erniedrigung des bei Zimmertemperatur gemessenen spezifischen Widerstandes das geordnete Gitter

---

[1]) Von den sehr guten Leitern Cu, Ag, Au (auch Al) abgesehen. — [2]) Diese und die unten folgenden Angaben betr. reine Metalle sind dem Bd. XIII des Handbuches der Physik, Art. „Metallische Leitfähigkeit", entnommen.

immer noch einen beträchtlichen temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand besitzt. Über die Natur desselben läßt sich gegenwärtig noch nichts Sicheres aussagen. Wünschenswert sind u. a. Messungen der spezifischen Wärme, um den Zusammenhang zwischen den Temperaturfunktionen des elektrischen Widerstandes und der Atomwärme aufzufinden.

5. *Nachtrag betr.* Cu_3Pt.

In Ergänzung zu den in ZS. f. Phys. **84**, 557, 1933 veröffentlichten Messungen an Cu_3Pt-Legierungen wurde noch eine Legierung mit 22,9 Atom-% Pt (Rest Cu) untersucht. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Im Zustand regelloser Atomverteilung (4 Stunden bei etwa 860° C geglüht und anschließend abgeschreckt):

r — 195,54° C	r — 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
0,962	0,953	$44_{,1}$

Im Zustand geordneter Atomverteilung (nach rund 90stündiger Temperung zwischen etwa 350 und 480° C):

r — 195,4° C	r — 252,8° C	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm bei 18° C
0,783	0,736	$11_{,4}$

Durch das Tempern hat sich also der bei Zimmertemperatur gemessene spezifische Widerstand auf rund $^1/_4$ des im abgeschreckten Zustand gemessenen Wertes erniedrigt, während der Widerstandsabfall in tiefer Temperatur, beurteilt an den r-Werten, wiederum in den beiden Zuständen nicht wesentlich verschieden ist. Im übrigen schließen sich diese Ergebnisse den früher für das Cu_3Pt-Gebiet erhaltenen befriedigend an. Sie bestätigen insbesondere das in der oben zitierten Arbeit hervorgehobene unterschiedliche Verhalten der Cu_3Au- und Cu_3Pt-Legierungen.

Die Messungen wurden zum größten Teil im September 1933 im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in *Berlin-Charlottenburg* ausgeführt. Wiederum gilt mein verbindlichster Dank dem Ausschuß für Gastarbeiten am Kältelaboratorium für die Bewilligung der erforderlichen Mittel, Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner für die mir stets erwiesene Gastfreundschaft, sowie der Firma G. Siebert-Hanau und ihrem Direktor Herrn Dr. H. Houben für das vorbildliche Entgegenkommen in der Beschaffung des wertvollen Versuchsmaterials. Herzlich danke ich auch Herrn Prof. Dr. W. Gerlach für seine freundliche Hilfsbereitschaft.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen[1]).

VI. Das Cs-Spektrum zwischen 1020 und 600 Å aus der Anregung der $(5p)^6$-Schale (Cs I^b).

Von **H. Beutler** und **K. Guggenheimer** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1933.)

Mittels einer He-Entladung als Lichtquelle wurden in Cs-Dampf 115 Absorptionslinien zwischen 1010 und 640 Å aufgefunden, von denen die intensiveren (54) in ein Termschema eingeordnet werden konnten. Diesen Linien entspricht die Anregung eines Elektrons aus der $(5p)^6$-Schale im neutralen Cs-Atom, bei unverändertem Valenzelektron. Das Spektrum wird Cs I^b genannt, nach der Röntgennomenklatur ist es ein O_2-Absorptionsspektrum. Die Ordnung zu Rydberg-Serien ist infolge vieler Störungen nicht mit Sicherheit durchführbar; es liegt die Anregung einer Edelgasschale vor, bei der allein schon starke Störungen auftreten (vgl. Xe I), und die entstehenden Terme werden durch das 6 *s*-Elektron weiter aufgespalten. Insgesamt werden sechs Serien $(5p)^6\,6s \to (5p)^5\,6s\,ms$ und elf Serien $\to (5p)^5\,6s\,md$ aufgefunden; diese konvergieren zu den Termen $(5p)^5\,6s$ des $Cs^+\,{}^3P_{0,1,2}$ und ${}^1P_1$, deren letzter erst durch diese Analyse identifiziert wird. Die Linien sind relativ scharf. Die Termwerte des Cs I^b werden (bis auf das 5 *d*-Multiplett und die Größe der Aufspaltungen) von jenen des Ba I gut angenähert.

Experimentelles.

Das zur Aufnahme des Absorptionsspektrums im Gebiet von 1200 bis 600 Å verwendete Cäsiummetall (Kahlbaum) wurde zur Entfernung des schwer flüchtigen Paraffins in Petroläther gewaschen und umgeschmolzen, dann nach Befreiung von den Oberflächenschichten (durch Umschmelzen unter N_2) viermal im Hochvakuum destilliert. Die zu Absorptionsversuchen in die Apparatur eingebrachte Menge war etwa $^1/_4$ g. Der Dampfdruck in dem 25 cm langen Absorptionsrohr wurde zwischen 0,01 bis 0,3 mm (entsprechend den Temperaturen 120 bis 245° C) gehalten. Die Vermessung der Platten (sieben Aufnahmen) wurde im Zeiss-Komparator vorgenommen,

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys. I. Allgemeiner Teil: **86**, 495, 1933; II. Hg I^b: **86**, 710, 1933; III. Cd I^b: **87**, 19, 1933; IV. Zn I^b: **87**, 176, 1933; V. K I^b: **87**, 188, 1933.

die Intensitäten sind visuell geschätzt. Als Eichlinien dienten He- und Ne-Linien in erster und zweiter Ordnung, Linien aus der H-Lyman-Serie und aus dem Hg II-Spektrum. Die Linien unter 720 Å sind größtenteils auch in zweiter Ordnung vermessen worden. Insgesamt wurden 116 Linien aufgefunden (siehe Tabelle 1). 54 Linien, darunter alle intensiven, konnten in ein Termschema geordnet werden, das Cs I^b genannt sei. K- oder Rb-Linien, die früher identifiziert wurden, waren auf den Cs-Aufnahmen nicht bemerkbar. 45 schwache Linien (meistens Intensität 0 oder 00) konnten nicht eingeordnet werden; darunter sind vermutlich Linien aus der gleichzeitigen Anregung von zwei Elektronen des Cs-Atoms vorhanden (Spektrum „Cs I^{2}“) und auch solche aus der Anregung der $(5\,s)^2$-Schale („Cs I^c“), während Verunreinigungen weniger wahrscheinlich sind.

Deutung.

Das neue Absorptionsspektrum des Cs bietet einen sehr verworrenen Anblick (Fig. 1). Im Gegensatz zu den kurzwelligen Spektren der zweiwertigen Elemente Zn, Cd, Hg ist es unmöglich, auf den ersten Blick eine

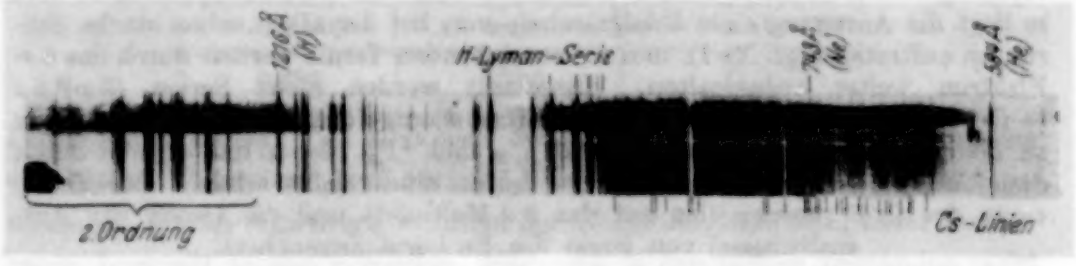


Fig. 1. Aufnahme des Cäsium-Absorptionsspektrums auf dem Kontinuum der He-Entladung.

Ordnung von Serien zu erkennen. Erst die genaue Vermessung und die gründliche Anwendung der Hundschen Theorie ermöglichte die Entwirrung. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß eine vierfache Aufspaltung der Seriengrenzen vorliegt und daß ferner die Aufspaltung innerhalb einiger Multiplette einen Unterschied in den effektiven Quantenzahlen der Einzelterme von fast einer Einheit ausmacht.

Auf den Aufnahmen erscheinen ferner einige Gebiete bandenartiger, kontinuierlicher Absorption. Unabhängig vom Wechsel der Temperatur im Absorptionsgefäß und vom allmählichen Fortdestillieren des Cs blieb das Verhältnis der Bandenintensität zu jener der Absorptionslinien konstant. Eine Beziehung der Banden zu dem Termschema Cs I^b (Autoionisation?) konnte nicht aufgefunden werden. Vielleicht handelt es sich

Tabelle 1. Verzeichnis der Linien des Cäsiums und der daraus abgeleiteten Terme des Cs I^b-Spektrums.

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze [1]	Effekt. Quantenzahl (n^*)	Term
10	1007,5	99 259	$(5p)^5_{3/2}\ 6s^2,\ ^2P_{3/2}$	A	1,666	39 538
5	916,85	109 069	$(5p)^5_{1/2}\ 6s^2,\ ^2P_{1/2}$	D	1,558	45 202
8	881,13	113 491	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,082	25 306
00	879,63	113 684				
00	878,33	113 852				
00	876,45	114 096				
00	874,42	114 362				
5	872,91	114 560	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,106	24 750
20	850,78	117 539	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,272	21 258
10	849,57	117 707	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,254	21 603
2 *do*?	843,36	118 574	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,329	20 223
0	835,10	119 746				
00	833,58	119 964				
00	832,34	120 143				
1	815,31	122 653	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	A	2,607	16 144
2	809,73	123 498	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^2P_{3/2}$	A	2,678	15 299
00	808,05	123 754				
00	807,61	123 822				
00	806,14	124 048				
1	805,12	124 205	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^2P_{1/2}$	B	2,695	15 105
1,5	801,26	124 804	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 5d$	B	2,750	14 506
1	799,83	125 026	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7s\ ^4P_{3/2}$	B	2,772	14 284
0	798,72	125 201				
0	798,40	125 250				
00	796,47	125 054				
00	794,62	125 846				
00	794,36	125 887				
2	792,37	126 203	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	2,952	12 594
2	790,59	126 488	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	B	2,959	12 822
6	784,77	127 426	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	3,107	11 371
3	782,06	127 868	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	B	3,097	11 442
2	781,41	127 973	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	A	3,184	10 824
2 *do*?	779,85	128 230				
00	778,68	128 422				
	775,4	128 960	Bandenkante			
00	775,10	129 015				
6	767,29	130 329	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d\ ^4F_{3/2}$	C	2,311	20 541

[1]) Die Bezeichnung $A-D$ der Grenzen bedeutet die Terme $^{3,1}P$ aus $(5p)^5\,6s$ des Cs^+, und zwar in der Höhe über dem Grundterm ^2S des Cs:

A: $^3P_2 = 138797\ cm^{-1}$, B: $^3P_1 = 139310$ „ } $(5p)^5_{3/2}\,6s$

C: $^3P_0 = 150870\ cm^{-1}$, D: $^1P_1 = 154271$ „ } $(5p)^5_{1/2}\,6s$

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze	Effekt. Quantenzahl (n^*)	Term
30	766,13	130 527	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d\ {}^4F_{3/2}$	*D*	2,150	23 744
1	762,13	131 211	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8s\ {}^2P_{1/2}$	*B*	3,681	8 099
1	761,87	131 256	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 6d$	*B*	3,691	8 054
0 *di*	760,43	131 504	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8s\ {}^4P_{3/2}$	*B*	3,749	7 806
1	758,58	131 826	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	*A*	3,968	6 971
0 *do*?	756,38	132 209				
1	754,43	132 550	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	*A*	4,191	6 247
0	753,54	132 706	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 7d$	*B*	4,076	6 604
	750,5	132 630	Bandenkante			
5	748,70	133 564	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 9s?\ {}^2P_{3/2}$	*A*	4,579	5 233
7	746,79	133 906	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d$	*D*	2,321	20 369
6	745,09	134 212	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 5d$	*D*	2,339	20 059
2	743,98	134 413				
1	742,86	134 614	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8d$	*A*	5,122	4 183
			$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 9s?$	*B*	4,834	4 696
			diffuse Bande			
0	741,81	134 806				
1	740,66	135 014	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 8d$	*B*	5,054	4 296
3	739,84	135 164	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^4P_{1/2}$	*C*	2,643	15 706
0	738,98	135 322	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 10s\ {}^2P_{3/2}?$	*A*	5,620	3 475
0	737,80	135 538				
1	737,36	135 619				
00	735,26	136 006				
00	734,92	136 069				
1	733,85	136 267				
0?	732,67	136 487				
1	732,08	136 597				
4 *do*	730,70	136 855	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 12s?\ {}^2P_{3/2}$	*A*	7,517	1 942
			$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 11s?$	*B*	6,686	2 455
2	728,35	137 297	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 13s\ {}^2P_{3/2}$	*A*	8,553	1 500
1 *do*?	727,06	137 541	$(5p)^5_{3/2}\ 6s\ 12s?$	*B*	7,876	1 769
1	725,72	137 794	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^2P_{1/2}$	*D*	2,581	16 477
0	723,99	138 124				
1	722,89	138 334				
2	721,59	138 582				
4 *do*	720,45	138 803	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7s\ {}^2P_{3/2}$	*D*	2,663	15 468
0	719,01	139 081				
0	717,91	139 293				
2	716,19	139 627				
2	715,85	139 694	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d\ {}^4F_{3/2}$	*C*	3,133	11 176
0	714,38	139 981				
00	712,80	140 291				
4	712,49	140 352				
	712,23	140 404				

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Konfiguration	Grenze	Effekt. Quantenzahl (n)	Term
1	710,26	140 793				
1	708,62	141 120				
0	706,40	141 563				
00?	704,97	141 850				
2 *do*?	701,38	142 577	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8s\ {}^4P_{1/2}$	*C*	3,638	8 293
			$6d$	*D*	3,063	11 694
4	695,94	143 691	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d$	*D*	3,187	10 580
4	695,04	143 877	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 6d$	*D*	3,249	10 394
00	694,61	143 966				
00	692,04	144 501				
00	684,67	146 056				
3	683,52	146 302	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8s\ {}^2P_{1/2}$?	*D*	3,711	7 969
1?	677,47	147 608				
3	677,38	147 628	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	*D*	4,064	6 643
1	675,70	147 994	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	*D*	4,181	6 277
6	674,39	148 283	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 7d$	*D*	4,281	5 988
1	669,36	149 396	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9s\ {}^2P_{1/2}$	*D*	4,744	4 875
			Bande			
0	668,07	149 685				
			Bande			
4	664,88	150 404	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 8d$	*D*	5,327	3 867
0?	663,25	150 772				
0	662,02	151 053				
	660,14	151 482	Bandenkante			
3	659,84	151 551	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9d$	*D*	6,352	2 720
0	659,36	151 663				
3	658,00	151 744	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 9d$	*D*	6,590	2 527
0	658,41	151 880				
3	658,22	151 925	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 11s\ {}^2P_{1/2}$	*D*	6,839	2 346
0	656,86	152 240				
3 *di*	656,74	152 268	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 10d$	*D*	7,402	2 003
00	655,74	152 500				
1	654,78	152 722	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 11d$	*D*	8,417	1 549
1	653,60	152 999	$(5p)^5_{1/2}\ 6s\ 12d$?	*D*	9,288	1 272
0	652,42	153 275				
0	651,64	153 458				
00	650,04	153 837				
0 *di*	649,52	153 961				
2 *di*	649,19	154 039				
0	645,85	154 835				
1	644,48	155 163				
0	642,12	155 733				
2 *di*	641,80	155 812				
0	640,12	156 221				

um eine sehr hartnäckige Verunreinigung des Cs (Petroleum- oder Paraffinfraktion vom gleichen Siedepunkt?)[1]).

Diese Banden verursachen eine ernste Schwierigkeit für die Analyse. Die meisten Serien der Absorptionslinien sind nur bis zu zwei oder drei Gliedern zu verfolgen — die nächsten sind bereits von den Banden überlagert. Einige Linien jenseits der Banden, mit hoher effektiver Quantenzahl, lassen sich dann nicht sicher zu den Serien aus den niedrigen Gliedern zuordnen, da die „Störungen" von Termen verschiedener Seriengrenzen beträchtlich sind.

Anregungsschema.

Der Grundzustand des Cäsiums hat die Konfiguration der äußeren Schalen: $(5\,s)^2\,(5\,p)^6\,6\,s$. Aus der Anregung des Valenzelektrons $6\,s$ entsteht das Bogenspektrum, dessen Grenze bei 31407 cm^{-1} mit der Ionisierung erreicht wird. Die hier gefundenen Terme liegen bei 99000 bis 155000 cm^{-1}, haben also ein fester gebundenes Elektron als „Leuchtelektron". Es wäre noch möglich, daß mit diesem festeren gleichzeitig das Valenzelektron springt; es hat sich aber kein sicherer Anhaltspunkt für ein Termschema aus solchen Doppelsprüngen in den Beobachtungen finden lassen. Möglicherweise sind einzelne der ungedeuteten, sehr schwachen Linien auf diese Art entstanden. In erster Näherung genügt die *Annahme der Anregung eines Elektrons aus der* $(5\,p)^6$*-Schale zur Deutung der beobachteten Linien.*

Die Anregung eines Elektrons aus $(5\,p)^6$ führt dieses in ein ms- oder in ein md-Elektron über, gemäß $\Delta l = \pm 1$. Die Konfigurationen der angeregten Terme sind also:

$(5\,s)^2\,(5\,p)^5\,(6\,s)^2$	oder	$(5\,s)^2\,(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d$
$(5\,p)^5\,6\,s\,7\,s$		$(5\,p)^5\,6\,s\,6\,d$
$(5\,p)^5\,6\,s\,8\,s$		$(5\,p)^5\,6\,s\,7\,d$

Grenze: $(5\,p)^5\,6\,s$
$(^1P, {}^3P_{0,1,2})$

Seriengrenzen.

Die Seriengrenzen $(5\,p)^5\,6\,s$ sind Terme aus dem Cs II-Spektrum[2]). Aus den Untersuchungen von Laporte, Miller und Sawyer[3]) sind die beiden tiefen Terme $^3P_2^0$ und $^3P_1^0$ bekannt geworden, für welche die Kon-

[1]) Aufnahmen des Absorptionsspektrums von gasförmigem Paraffinum liquidum in diesem Gebiet ergaben allerdings ein ganz anders gebautes Bandensystem, auch alle anderen bisher untersuchten Gase (H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, NH_3, N_2O, NO, NO_2) zeigen andere Bandentypen. — [2]) Vgl. Fig. 1 in Teil I, ZS. f. Phys. **86**, 503, 1933. — [3]) O. Laporte, G. R. Miller u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **39**, 458, 1932.

figuration $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s$ gut gesichert ist. In einer weiteren Untersuchung des Cs II-Spektrums von J. Olthoff und R. A. Sawyer[1]) werden fünf weitere Terme dieses Multipletts aufgeführt, für die eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ oder $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$ aus den Cs II-Linien nicht getroffen wird, da infolge der (j,j)-Kopplung lediglich die J-Werte festgestellt werden können und die Intervallverhältnisse ganz unregelmäßig sind. Diese fünf Terme haben die J-Werte 0, 2, 2, 1 und 1.

Der Term mit $J = 0$ ist mit Sicherheit der Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ zuzuordnen[2]) und entspricht bei (LS)-Kopplung dem Term $^3P_0$, ist also einer der Grenzterme für unsere Serien $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$.

Für die Seriengrenze $^1P_1$ haben wir die Wahl zwischen den Termen 4^0_1 bei 122866 cm^{-1} und 5^0_1 bei 123636 cm^{-1} (über $^1S_0$ des Cs^+). Der eine wäre in (LS)-Kopplung als $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,^1P_1$ zu bezeichnen, der andere als $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d\,^3D_1$. Die Entscheidung zwischen diesen beiden ist innerhalb des Funkenspektrums schwierig, da die Eigenschaften L und S (also ^1P und ^3D) in der vorliegenden (j,j)-Kopplung nicht ausgeprägt sind, und nur durch Beobachtung von Bergmann-Serien möglich, weil die Kombinationen $mf \to 5\,d$ viel intensiver auftreten als $mf \to 6\,s$.

Auf Grund des Spektrums Cs 1^b gelingt nun eine Unterscheidung der beiden Terme durch Zuordnung der Elektronenkonfiguration. Die Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,(^1P_1)$ tritt als Grenze der Serien des Cs 1^b: $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,ms$ und $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,md$ für $m \to \infty$ auf. Der Term $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d\,(^3D_1)$ dagegen kann nur eine der Grenzen anderer Serien $(5\,p)^5_{1/2}\,ms\,5\,d$ und $(5\,p)^5_{1/2}\,md\,5\,d$ bilden, die aus Cs (^2S) durch Sprung von zwei Elektronen entstehen würden. Die Analyse des Absorptionssystems ergab, daß einige unserer Serien zu 122866 cm^{-1} (über Cs^+) konvergieren[3]), daß also dem Term 4^0_1 die Konfiguration $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ zugehört; für 5^0_1 bleibt dann $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$ übrig.

So können die neuen Absorptionsspektren auch zur Charakterisierung von Termen des Funkenspektrums dienen: Entscheidungen sind möglich, die aus der Analyse des Funkenspektrums allein noch nicht getroffen worden sind.

---

[1]) J. Olthoff u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **42**, 766, 1932. — [2]) Ein weiterer Term mit $J = 0$ (auch $^3P_0$) ist aus der Konfiguration $(5\,p)^5 5d$ möglich, aber $(5\,p)^5$ hat dabei $j = {}^3/_2$. Wegen der großen Aufspaltung der Terme aus $(5\,p)^5_{3/2}$, s, d und $(5\,p)^5_{1/2}$ s, d ist eine Verwechslung mit unserem Term ausgeschlossen; der Term $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d$ muß der (in der Analyse von Olthoff und Sawyer 7^0_0 genannte sein und liegt bei 108246 cm^{-1} über Cs^+ $(^1S_0)$, unser Term $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ ist der dort 1^0_0 genannte bei 119465 cm^{-1} über Cs^+ $(^1S_0)$. — [3]) Diese Aussage wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß die Serien nur schlecht einer Rydberg-Formel gehorchen; sie zeigen Unregelmäßigkeiten von der gleichen Größenordnung, die aus der Anregung der $(p)^6$-Schale in den Bogenspektren der schweren Edelgase bekannt sind.

Termschema.

Die Zuordnung der einzelnen Terme zu diesen vier Seriengrenzen ist nach der Theorie von Hund durchführbar. Es ist die Aufgabe zu lösen, die 17 Absorptionsserien, die zu den 30 Termserien aus $(5p)^5\,6s\,ms, md$ vom Grundzustand $(5p)^6\,6s\,{}^2S_{1/2}$ „erlaubt" sind, zu analysieren und einzuordnen. Davon stammen sechs Absorptionsserien aus der Anregung $5p \to ms$, elf aus $5p \to md$.

a) Anregung $5p \to ms$ ergibt die Konfiguration $(5p)^5\,6s\,ms$, also Terme $m\,{}^2P$ und $m\,{}^2P$, $m\,{}^4P$. Man kann nämlich $(5p)^5$ zu ${}^2P_{3/2,\,1/2}$ und $(6s\,ms)$ zu ${}^1S_0$ oder ${}^3S_1$ zusammenfassen und ansetzen:

$$ {}^2P_{3/2,\,1/2} + {}^1S_0 \to {}^2P_{3/2,\,1/2}, $$
$$ {}^2P_{3/2,\,1/2} + {}^3S_1 \to {}^2P_{3/2,\,1/2} \text{ und } {}^4P_{5/2,\,3/2,\,1/2} $$

Ist $m = 6$, also das aus $(5p)^6$ abgelöste Elektron in die $6s$-Schale befördert worden, die bereits im normalen Cs-Atom ein $6s$-Elektron enthielt, so ist auf Grund des Pauli-Prinzips nur die Anordnung $(6s)^2\,{}^1S_0$ möglich. Für $(5p)^5\,(6s)^2$ existieren also lediglich zwei Terme: ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$, von denen ${}^2P_{3/2}$ der tiefere ist (wie früher beim K I[b]-Spektrum abgeleitet wurde). Erst bei $(5p)^5\,6s\,7s$ treten das zweite Dublett- und das Quartettsystem auf, die auf der Möglichkeit $(6s\,7s)\,{}^3S_1$ beruhen.

Die Zuordnung zu den Grenzen kann nach den Tafeln von Hund (oder dem Verfahren S. 191)[1]) leicht durchgeführt werden. Unter der Annahme, daß zu den „verkehrt" liegenden Grenzen ${}^3P_{2,\,1,\,0}$ auch verkehrt liegende Multiplette gehören, ergibt sich für die Anlagerung eines s-Elektrons:

Grenzen $(5p)^5\,6s$	Termserien $(5p)^5\,6s\,ms$	Zahl der „erlaubten" Serien	Abkürzende Bezeichnung der Grenze
${}^1P_1$	${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$	2	D
${}^3P_0$	${}^4P_{1/2}$	1	C
${}^3P_1$	${}^2P_{1/2}$, ${}^4P_{3/2}$	2	B
${}^3P_2$	${}^2P_{3/2}$, ${}^4P_{5/2}$	1	A

Von den sieben möglichen Termserien dürfen mit dem Grundterm ${}^2S_{1/2}$ nur die mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ (wegen $\Delta J = 0, 1$) kombinieren; die Serie ${}^4P_{5/2}$ fällt aus. Die Zahl der zu jeder Grenze erlaubten Serien ist in der Tabelle angegeben.

[1]) F. Hund, Linienspektren. Berlin, Julius Springer, 1927.

Es ergibt sich also unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips folgendes Schema der Terme ms, die aus dem Cs-Grundterm optisch angeregt werden können:

	$(5p)^5\,(6s)^2$	$^2P_{3/2}$				$^2P_{1/2}$	
	$(5p)^6\,6s\,7s$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	$(5p)^6\,6s\,8s$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
	$9s$	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Grenzen:	$(5p)^5\,6s$	$^3P_2$	$^3P_1$		$^3P_0$	$^1P_1$	
		$(5p)^5_{3/2}\,6s$			$(5p)^5_{1/2}\,6s$		

b) Anregung $5p \to md$. Die Anregung eines der $(5p)^6$-Elektronen zur md-Bahn ergibt die Konfiguration $(5p)^5\,6s\,md$, welche die Terme: ^2P, ^2D, ^2F und ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D, ^4F liefert. Faßt man nämlich die Gruppe $(5p)^5$ zu ^2P und $(6s\,md)$ zu ^1D und ^3D zusammen, so resultiert aus $^2P + {}^1D$ ein Dublettsystem (^2P, ^2D, ^2F) und aus $^2P + {}^3D$ ein Dublett-Quartettsystem $^{2,4}P, D, F$. Irgendwelche Einschränkungen (aus dem Pauli-Prinzip) für die tiefsten Terme bestehen hier nicht, da aus der Anregung keine äquivalenten Bahnen entstehen.

Die Zuordnung zu den Grenzen kann wieder nach dem Verfahren von Hund durchgeführt werden. Man erhält für die Anlagerung eines d-Elektrons:

Grenze	Termserien												Zahl der erlaubten Serien
$^1P_1$					$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$			3
$^3P_0$									$^4F_{3/2}$	$^4F_{5/2}$			1
$^3P_1$					$^2D_{3/2}$	$^4D_{1/2}$	$^4D_{3/2}$	$^4D_{5/2}$	$^2F_{5/2}$	$^4F_{7/2}$			3
$^3P_2$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{5/2}$	$^2D_{5/2}$	$^4D_{7/2}$	$^2F_{7/2}$	$^4F_{9/2}$				4

Von den 23 Serien der Gruppe $(5p)^5\,6s\,md$ sind für die optische Kombination mit dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des Cs nur die elf Serien mit der inneren Quantenzahl $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ erlaubt, nämlich je zwei Serien $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ und $^2D_{3/2}$ und je eine Serie $^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4D_{1/2}$, $^4D_{3/2}$ und $^4F_{3/2}$. Da nämlich Bahnimpuls L und Multiplizität S bei der vorliegenden (j, j)-Kopplung keine Bedeutung haben, fallen die Auswahlregeln für ΔL und ΔS fort. Wir benutzen die Russell-Saunders-Symbole lediglich zur Abzählung der Terme, nicht für die Kombinations- oder Intervallregeln. Die Zahl der zu den einzelnen Grenzen konvergierenden Serien von Absorptionslinien ist in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt.

Abschätzung der Termwerte.

Die vier Seriengrenzen ordnen sich in zwei Gruppen:

$$(5p)^5_{3/2}\,6s\begin{cases}{}^3P_1: „B“ = 139310\,\mathrm{cm}^{-1},\\ {}^3P_2: „A“ = 138797\,\mathrm{cm}^{-1},\end{cases}\qquad (5p)^5_{1/2}\,6s\begin{cases}{}^1P_1: „D“ = 154271\,\mathrm{cm}^{-1},\\ {}^3P_0: „C“ = 150870\,\mathrm{cm}^{-1}.\end{cases}$$

Die Zahlen geben die Höhe über dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des neutralen Cs-Atoms an; wir verwenden zur Abkürzung die Zeichen „A“ bis „D“. Der Abstand der beiden Gruppen („A“, „B“ von „C“, „D“), etwa 14000 cm^{-1}, ist durch den Energieunterschied der Konfigurationen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ des Rumpfes $(5p)^5$ verursacht.

a) $(5p)^5\,6s\,ms$*-Terme.* Die zwei tiefsten Terme $(5p)^5\,(6s)^2\,^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ besitzen die Aufspaltung 9810 cm^{-1}, weniger als die Aufspaltung der zugehörigen Grenzen „A“ bis „D“ beträgt[1]).

Im einzelnen wenden wir zur Abschätzung der Termwerte wieder den schon bewährten Vergleich des I^b-Spektrums mit dem Bogenspektrum des gleichen und dem des folgenden Elements an, setzen also Cs I^b in Beziehung zu Cs I und zu Ba I.

Für die tiefsten Terme ergibt sich, trotz der Verschiedenheit der Multiplizitäten (Singulett in Ba I, Dublett in Cs I^b), eine Übereinstimmung derart, daß der Ba I-Wert zwischen den beiden Cs I^b-Termen liegt; der entsprechende Cs I-Grundterm weicht stark ab.

Cs I: $(5p)^6+6s$	Cs I^b: $(5p)^5\,6s+6s$	Ba I: $(5p)^6\,6s+6s$
$^2S_{1/2}$ 31407 cm^{-1}; $n^*=1{,}868$	$^2P_{3/2}$ 39538 cm^{-1}; $n^*=1{,}666$ $^2P_{1/2}$ 45202 cm^{-1}; $n^*=1{,}558$	$^1S_0$: 42029 cm^{-1}; $n^*=1{,}615$

Die höheren Serienglieder $(5p)^5\,6s\,ms$ $(m>6)$ besitzen eine höhere Multiplizität. Eine weite Aufspaltung entsteht aus den beiden [schon bei $(5p)^5\,(6s)^2$ verwirklichten] Möglichkeiten für den Rumpf: $(5p)^5 = {}^2P_{3/2}$ oder $= {}^2P_{1/2}$, dieser überlagert sich die geringere Aufspaltung $(6s, ms)$ $= {}^1S_0$ oder $= {}^3S_1$. Der Betrag für die $\Delta\nu$-Werte aus dieser letzten Aufspaltung ist für die Glieder mit $m=7$ ebenfalls aus dem Vergleich mit dem Ba I-Spektrum abschätzbar. In Cs I^b $(5p)^5\,6s\,7s$ und Ba I $(5p)^6\,6s\,7s$

[1]) Dies Verhalten ist völlig analog zum K I^b und Rb I^b, wie folgende Zusammenstellung mit den entsprechenden Termen der Funkenspektren zeigt:

	K	Rb	Cs
$\Delta\nu(^2P_{3/2}-{}^2P_{1/2})$ aus $mp^5(m+1)s^2$ des „I^b“	2096 cm^{-1}	6820 cm^{-1}	9810 cm^{-1}
$\Delta\nu(^3P_2-{}^1P_1)$ aus $mp^5(m+1)s$ des „II“	3954 cm^{-1}	10120 cm^{-1}	15474 cm^{-1}

sind die Aufspaltungen aus den Möglichkeiten $(6\,s\,7\,s) = {}^1S_0$ oder $= {}^3S_1$ aus folgender Zusammenstellung erkennbar:

Cs I^b				Ba I $(5\,p)^6\,6\,s\,7\,s$
$(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s\,7\,s$		$(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$		
A	${}^2P_{3/2}$ 15299 cm^{-1} $n^*=2{,}678$	D	${}^2P_{1/2}$ 16477 cm^{-1}; 2,581	${}^1S_0$ 16400 cm^{-1}; 2,59
B	${}^2P_{1/2}$ 15105 cm^{-1} $n^*=2{,}695$		${}^2P_{3/2}$ 15468 cm^{-1}; 2,663	${}^3S_1$ 15869 cm^{-1}; 2,63
	${}^4P_{3/2}$ 14284 cm^{-1} $n^*=2{,}772$	C	${}^4P_{1/2}$ 15706 cm^{-1}; 2,643	

Die Schwerpunkte[1]) liegen bei den effektiven Quantenzahlen:

	Cs I^b		Ba I $(5\,p)^6\,6\,s\,7\,s$
	$(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s\,7\,s$	$(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$	
$(6\,s\,7\,s)^1S_0$	2,678	2,581	2,59
$(6\,s\,7\,s)^3S_1$	2,733	2,653	2,63

Die Übereinstimmung zwischen den Lagen der ${}^1S_0$-Terme und ${}^3S_0$-Terme in Ba I und den Schwerpunkten der entsprechenden Konfigurationen in Cs I^b erhält dadurch eine besondere Bedeutung, daß das Ba I eine Ausnahmestellung unter allen analogen Spektren einnimmt. Nur in Ba I liegt der $2\,{}^1S_0$-Term *unterhalb* des $2\,{}^3S_0$-Terms; in Cs I^b führt unsere Analyse zur gleichen Reihenfolge der entsprechenden Termgruppen.

Für die höheren Terme der Serie $(5\,p)^5\,6\,s\,ms$ ist diese Betrachtung der Aufspaltungen nicht mehr durchführbar. Sie beruht nämlich darauf, $(6\,s\,7\,s)$ als nach (LS) gekoppelt anzusehen und so den Vergleich zum Ba I ${}^1S_0$ und ${}^3S_1$ zu ziehen. Bei höheren Gliedern $(6\,s\,8\,s, 6\,s\,9\,s \ldots)$ ist jedoch das $6\,s$-Elektron zunächst an den ihm benachbarten Rumpf $(5\,p)^5$ nach (jj) gekoppelt, zu diesem System addiert sich dann das entferntere äußere $8\,s$, $9\,s \ldots$-Elektron in loser Kopplung[2]). Die Aufspaltungswerte

[1]) Zur Grenze A gehört noch ein Term ${}^4P_{3/2}$, der nicht mit dem $S_{1/2}$-Cs-Grundterm optisch kombiniert. Wir müßten diesen eigentlich bei der Schwerpunktsberechnung für die Terme aus $(6\,s\,7\,s)\,{}^3S_1$ berücksichtigen. Vermutlich liegt dieser Term oberhalb des ${}^2P_{3/2}$-Terms (da ein verkehrtes Multiplett vorliegt), und zwar zwischen ${}^2P_{1/2}$ und ${}^4P_{3/2}$, also so nahe am Schwerpunkt dieser beiden, daß seine Vernachlässigung für unseren Zweck bedeutungslos ist. — [2]) Schon für die beiden „${}^3S_1$"-Terme aus $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s\,7\,s$ zu den weit aufgespaltenen Grenzen C und D scheint das Verfahren nicht sicher zu sein.

von Multiplettkomponenten, die zu gleichen Grenzen laufen, konvergieren mit wachsender Hauptquantenzahl m gegen Null; es sind dies

$$\Delta\nu_m = m^2P_{1/2} - m^4P_{3/2} \ldots \lim_{m\to\infty}(\Delta\nu_m) = 0; \quad \text{Grenze } {}^3P_1 \text{ („}B\text{“)},$$

$$\Delta\nu_m = m^2P_{1/2} - m^2P_{3/2} \ldots \lim_{m\to\infty}(\Delta\nu_m) = 0; \quad \text{Grenze } {}^1P_1 \text{ („}I\text{“)}.$$

Leitend bei der Analyse waren die Serienbeziehungen (Zahl der Serien zu den einzelnen Grenzen, effektive Quantenzahlen) und die Intensitätsverhältnisse.

Wir glauben, mit diesen Anhaltspunkten die s-Serien aus den beobachteten Linien herausgefunden zu haben.

b) $(5\,p)^5\,6\,s\,md$*-Terme.* Wie oben abgeleitet, sind elf Absorptionsserien für den Übergang des Elektrons $5\,p \to md$ zu erwarten, die bereits beim niedrigsten Glied ($m = 5$) voll entwickelt sind. Obgleich die Analyse ein in sich geschlossenes Schema ergibt, ist eine völlige Sicherheit bei diesen Serien nicht erreichbar gewesen. Dies ist teilweise in einer experimentellen Schwierigkeit begründet: es gelang nicht, das Auftreten der „diffusen Banden“ zu vermeiden, welche sehr wichtige Glieder der Serien überlagern. Andererseits sind auch die systematischen Schwierigkeiten beträchtlich, was daraus ersehen werden kann, daß die Terme $(5\,p)^5\,6\,s\,md$ aus Xe I-Termen $(5\,p)^5\,md$ durch Zufügung eines $6\,s$-Elektrons (und Erhöhung der Kernladung um 1) abgeleitet werden können. Vom Xe I-Spektrum ist aber bekannt[1]), daß die md-Terme starke Störungen und Intensitätsanomalien aufweisen.

Zur Orientierung vergleichen wir unser Spektrum Cs I^b wiederum mit jenen aus ähnlichen Elektronenkonfigurationen, nämlich Cs I und Ba I. Die energetische Reihenfolge der Terme ist übereinstimmend so, daß der $5\,d$-Term zwischen den $6\,s$- und $7\,s$-Termen liegt:

$m\,l$	Cs I $(5\,p)^6 + m\,l$	Ba I $(5\,p)^6\,6\,s + m\,l$	Cs I^b	
			1. $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s + m\,l$	2. $(5\,p)^5_{1/2} + m\,l$
$6\,s$	1,87	1,615	1,666	1,558
$5\,d$	2,55	1,82—1,89	2,08—2,75	2,15—2,34
$7\,s$	2,92	2,59; 2,63	2,68—2,77	2,58—2,66

Die beiden Gruppen 1. und 2. überlagern sich in Cs I^b. Auch dafür ist eine Analogie zu finden: Im Cs II-Spektrum[2]) liegen die Terme $(5\,p)^5_{3/2}\,6\,s$

[1]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **73**, 779, 1932; C. J. Humphreys u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 139, 1933. — [2]) I. Olthoff u. R. A. Sawyer, l. c.

innerhalb des Multipletts aus $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d$, und entsprechend $(5\,p)^5_{1/2}\,6\,s$ innerhalb $(5\,p)^5_{1/2}\,5\,d$. Dieses Ineinandergreifen macht es schwer, die Einzelterme herauszufinden.

Die Größe der Gesamtaufspaltung aus $(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d$ kann abgeschätzt werden, indem man sie aus den Aufspaltungen von $(5\,p)^5\,6\,s$ und von $(6\,s\,5\,d)$ zusammengefügt denkt. Die Größe der Einzelaufspaltungen ist aus den Spektren verwandter Konfigurationen bekannt. In Cs II ist $[(5\,p)^5_{3/2,\,1/2}\,6\,s]\,^3P_2 - {}^1P_1 \simeq 15500\ \mathrm{cm}^{-1}$ [1]), in Ba I: $[(5\,p)^6\,6\,s\,5\,d]\,^1D - {}^3D \simeq 2400\ \mathrm{cm}^{-1}$. Als Näherung können wir für das Cs I^b-Multiplett die Summe der Aufspaltungen, also $\simeq 18000\ \mathrm{cm}^{-1}$ ansetzen: aus der Analyse folgt die Gesamtaufspaltung zu $\simeq 20000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Der Bereich, über den die Terme streuen, wird durch diese Abschätzung ungefähr getroffen.

Das Aufsuchen der tiefen d-Terme $(5\,p)^5\,6\,s\,5\,d$ wurde so durchgeführt, daß nach Aussonderung der s-Serien die acht auffallend starken Linien als erste Glieder je einer d-Serie angenommen wurden. Die Grundglieder der (nach der Theorie) noch fehlenden drei Serien sind dann in mittelstarken Linien erkannt worden. (Letztere Zuordnungen sind nicht sicher.)

Es sei bemerkt, daß hier die Ähnlichkeit der Termwerte des I^b-Spektrums mit jenen aus dem Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements nicht gewahrt bleibt. Die $5\,d$-Terme liegen in Cs I^b zwischen $n^* = 2{,}082$ und $= 2{,}750$; dagegen hat in Ba I $5\,d\,{}^3D$ nur $n^* = 1{,}83$, ${}^1D: n^* = 1{,}89$. Die besonders tiefe Lage der $5\,d$-Gruppe von Ba I tritt also in Cs I^b nicht auf. Die Ursache ist darin zu erblicken, daß wir hier an der „kritischen" Stelle des periodischen Systems sind, wo die $5\,d$-Schale eingebaut wird. Vermehren wir nämlich die Kernladung weiter um 1 und gehen vom Ba I zu dem isoelektronischen La II-Spektrum über, so liegen die Terme [2]) aus $(5\,p)^6\,(5\,d)^2$ und aus $(5\,p)^6\,5\,d\,6\,s$ schon tiefer als $(5\,p)^6\,(6\,s)^2$, das bei Ba I noch den Grundterm ($n^* = 1{,}615$) bildete. — Das nächste Glied dieser Serie, $6\,d\,{}^3D$, folgt in Ba I dann erst in größerem Abstand mit $n^* = 3{,}11$; hier wird die Analogie zum Cs I^b wieder hergestellt.

Für die Bestimmung der höheren Glieder der md-Serien des Cs I^b betrachten wir deshalb andere „benachbarte" Spektren. Da die Kenntnis des Cs II-Spektrums zu unvollständig ist, müssen wir uns mit dem iso-

---

[1]) Diese Terme bilden die am weitesten aufgespaltenen Grenzen der nach (jj)-gekoppelten Serien $(5\,p)^5\,6\,s\,m\,d$. — [2]) Vgl. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren. I. S. 238. Berlin, Julius Springer, 1928.

elektronischen Xe I begnügen, das kürzlich gut analysiert wurde[1]); außerdem ziehen wir Cs I heran. Der Verlauf von n^* ist:

Xe I				Cs I		
$(5p)^5\,5d$	2,4797	2,8053	2,6264	$(5p)^6\,5d$	2,555	2,547
$(5p)^5\,6d$	3,4380	3,7504	3,5741	$(5p)^6\,6d$	3,536	3,528
$(5p)^5\,7d$	4,3856	4,6297	4,6137	$(5p)^6\,7d$	4,529	4,525
$(5p)^5\,8d$	5,5166	5,9037	5,6039	$(5p)^6\,8d$	5,534	5,525

In Analogie zu diesem Verlauf wurden in Cs I^b zu den tiefen Termen $(5p)^5\,6s\,5d$ als nächste Glieder Terme aufgesucht, die eine jeweils um etwa 0,9 größere Quantenzahl besitzen. Diese Zuordnung bestätigte sich durch die gleiche Abstufung der Intensitäten innerhalb der tieferen $(5d)$ und höheren $(6d)$ Gruppe.

Noch eine weitere Methode erwies sich für die Termabschätzung als nützlich, obgleich wir sie nicht theoretisch begründen können. Die Einzelterme der Konfiguration $(5p)^5\,6s\,5d$ sind nämlich durch einen Aufbau aus $(5p)^5\,5d + 6s$ zu gewinnen: Zu den $(5p)^5\,5d$-Termen des Cs^+, die aus der Analyse von Olthoff und Sawyer bekannt sind, denken wir uns ein weiteres s-Elektron angelagert und bauen so die Cs I^b-Terme auf.

Im einzelnen sieht das Verfahren so aus: Die Terme $(5p)^5\,5d$ sind aus der Analyse mit ihrer J-Zahl bekannt. [In einem zweifelhaften Falle (siehe oben) konnten wir aus der Gruppe $(5p)^5_{1/2}\,5d$, $6s$ durch Identifizierung eines Terms als Grenze unserer Serien diesen als $(5p)^5_{1/2}\,6s$, $J=1$ bezeichnen; der zweite bekannte Term mit $J=1$ muß dann die Konfiguration $(5p)^5_{1/2}\,5d$ haben und in dieses Verfahren einbezogen werden.] Die Cs II-Terme sind nach (j,j) gekoppelt, unsere Cs I^b-Terme ebenfalls.

Die Anlagerung eines Elektrons an die Cs II-Terme erfolgt nach folgendem Schema:

Elektron	+	Cs II-Term	=	Cs I^b-Term
$6s$	+	$(5p)^5\,5d$	...	$(5p)^5\,5d\,6s$

$$\pm\tfrac{1}{2} + \begin{cases} J=0 & \dots & J=\tfrac{1}{2} \\ J=1 & \dots & \begin{cases} J=\tfrac{1}{2} \\ J=\tfrac{3}{2} \end{cases} \\ J=2 & \dots & \begin{cases} J=\tfrac{3}{2} \\ J=\tfrac{5}{2} \end{cases} \end{cases}$$

Die Verfolgung des Schemas für Anlagerung an höhere J-Werte hat für uns kein Interesse, da das aufgenommene Spektrum nur Terme $J={}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ enthält (wegen der Auswahlregel $\Delta J = 0,1$ für den ${}^2S_{1/2}$-Grundterm des Cs).

[1]) E. Rasmussen, l. c. u. C. J. Humphreys u. W. E. Meggers, l. c.

In der Fig. 2 wird diese Beziehung der Cs II-Terme zu denen des Cs I^b graphisch verfolgt. Beide Termgruppen sind in gleichem Maßstab (Energie als Ordinate) gezeichnet, aber so gegeneinander verschoben, daß sie in der Figur nebeneinander liegen. Diese Verschiebung entspricht also dem mittleren Energiegewinn bei der Anlagerung eines $6s$-Elektrons an $(5p)^5\,5d$.

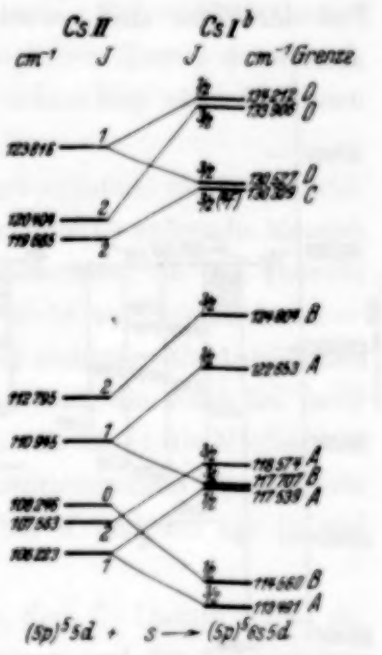


Fig. 2. Beziehung der $(5p)^5\,5d$-Terme des Cs II zu den $(5p)^5\,6s\,5d$-Termen des Cs I^b. Diese beiden Gruppen sind längs der Ordinate gegeneinander verschoben, aber im gleichen Maßstab gezeichnet.

Von Cs II sind aus der Konfiguration $(5p)^5\,5d$ die acht möglichen Terme mit $J = 0, 1, 2$ in Betracht zu ziehen. Aus ihnen entstehen elf Terme des Cs I^b $(5p)^5\,5d\,6s$ mit $J = {}^1/_2$, ${}^3/_2$, deren Beträge aus unserer Analyse gewonnen wurden, ohne daß für die einzelnen J-Zahlen Entscheidungen möglich sind [außer für den Term 130329 cm^{-1}, der wegen seiner Zugehörigkeit zur Grenze $^3P_0$ als $J = {}^3/_2$ ($^4F_{3/2}$) zu identifizieren ist].

Bei der Zuordnung der Terme von Cs II zu denen von Cs I^b sind die beiden Fälle $\Delta J = +\,{}^1/_2$ und $\Delta J = -\,{}^1/_2$ zu unterscheiden. Da es sich stets um die Anlagerung $(5p)^5\,5d + 6s \rightarrow (5p)^5\,5d\,6s$ in $j-j$-Kopplung handelt, wurde die *Annahme* gemacht, *daß in allen Fällen* $\Delta J = +\,{}^1/_2$ *etwa gleiche Energie gewonnen wird und ebenso für alle Fälle* $\Delta J = -\,{}^1/_2$. Verbindungslinien, welche die Terme der beiden Spektren einander zuordnen, müssen demnach zwei Scharen von Parallelen bilden und diese Zuordnung ist in der Tat durchführbar. Bei der Anlagerung unter $\Delta J = +\,{}^1/_2$ wird mehr Energie gewonnen als bei der Anlagerung unter $\Delta J = -\,{}^1/_2$. [Daß die Verbindungslinien in der Fig. 2 für $\Delta J = -\,{}^1/_2$ nach oben laufen, hat seinen Grund in der oben erwähnten allgemeinen Verschiebung der beiden Termschemata.]

Ob durch dieses Verfahren die richtigen Terme miteinander verbunden sind, ist natürlich nicht sicher. Immerhin werden durch die Zuordnung der J-Zahlen zu den Termen Cs I^b nach diesem einheitlichen System automatisch die Bedingungen erfüllt, die für die Anzahl der Serien mit $J = {}^1/_2$ oder ${}^3/_2$ für jede einzelne Grenze gefordert werden müssen. Für den einen Fall, daß allein aus der Cs I^b-Analyse ein Term zu $J = {}^3/_2$ bestimmt werden kann, ergibt die Fig. 2 ebenfalls die richtige Zuordnung zu Cs II: $J = 2$, $\Delta J = -\,{}^1/_2$.

In der Fig. 3 ist das Termschema dargestellt, das mit Hilfe dieser Ableitungen erhalten wurde; auf die Bezeichnung der einzelnen Serien aus $(5p)^5\,6s\,md$ wurde mit Rücksicht auf den vorläufigen Charakter der Ergebnisse verzichtet. Deshalb sind auch für diese Terme in Spalte 4 der Tabelle 1 keine weitergehenden Angaben als die Elektronenkonfiguration aufgeführt, und eine Zusammenstellung der Linien zu Serientabellen wird noch nicht gegeben.

In der Fig. 4 sind die Termwerte nochmals dargestellt. Die Seriengrenzen sind dabei in gleicher Höhe eingezeichnet, damit die Bindungsfestigkeiten des ms- und md-Elektrons übersichtlich erkennbar sind. Am Fuß der Figur sind — mit allem Vorbehalt — die Bezeichnungen auch

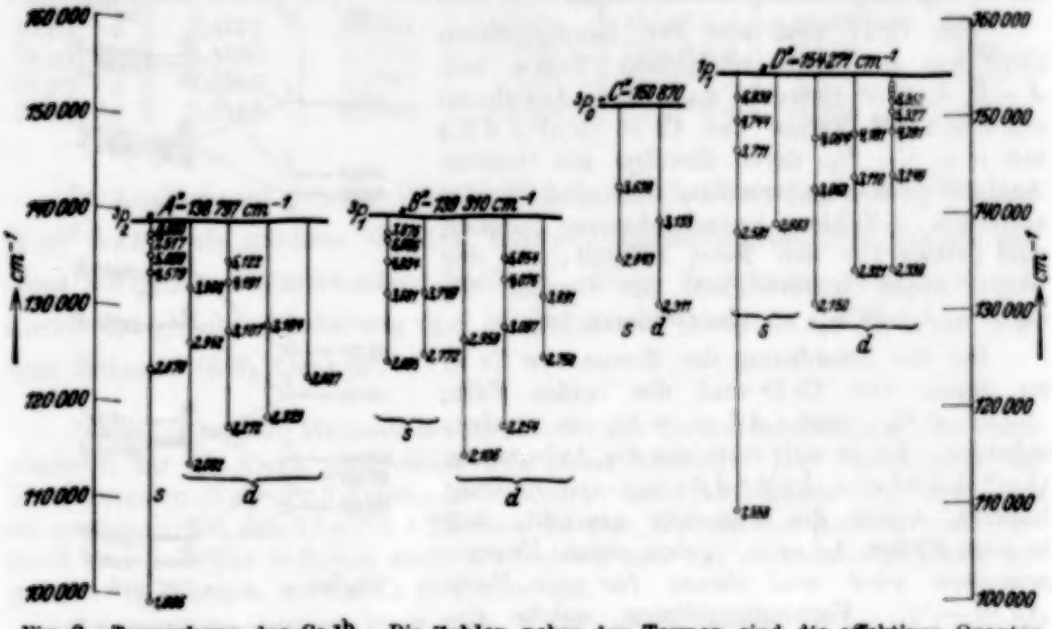


Fig. 3. Termschema des Cs I[b]. Die Zahlen neben den Termen sind die effektiven Quantenzahlen, die Ordinaten geben die Energie in cm^{-1} über dem Grundterm $^2S_{1/2}$ des Cs I an.

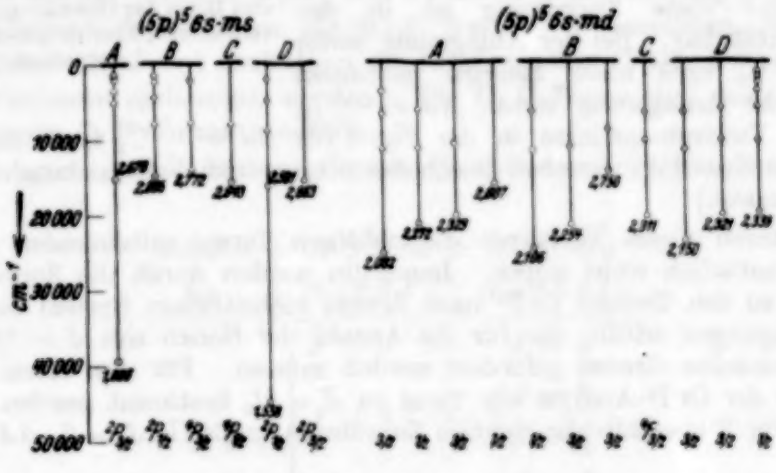


Fig. 4. Vergleich der Bindungsfestigkeiten der ms- und md-Terme des Cs I[b].

der md-Serien in bezug auf die J-Werte angeführt, die sich aus dem Vergleich mit den md-Termen des Cs II ergeben haben.

Zur Deutung der außerhalb des Cs I[b]*-Spektrums auftretenden Linien.*

Während innerhalb gewisser Grenzen ungedeutete Linien noch in dem Cs I[b]-Spektrum infolge seines großen Termreichtums (17 Absorptions-

serien) untergebracht werden könnten, ist dies für zwei Bereiche nicht möglich. Der eine ist das Gebiet über der obersten Seriengrenze ($> 154271\ cm^{-1}$) des Cs I[b], wo doch unzweifelhaft noch Linien gefunden wurden, der andere das Gebiet der niedrigen Terme. Bei $< 130000\ cm^{-1}$ sind alle theoretisch für das Cs I[b]-Spektrum möglichen Terme durch aufgefundene Linien belegt worden — jedoch sind schon hier etwa 20 Linien geringer Intensität ungedeutet geblieben.

Es ist nicht anzunehmen, daß aus dem angewendeten, vierfach destillierten Cs-Metall bei niedrigen Temperaturen ($< 245^0$ C) störende Mengen von fremden Atomgasen verdampfen können, besonders da die (bereits bekannten) Linien von K, Rb oder Hg, Cd, Zn nicht auftreten. Andererseits ist es auch unwahrscheinlich, daß gerade bei mehreren Cs-Aufnahmen Verunreinigungen in die Apparatur eingedrungen sind, die sonst bei mehr als 100 Aufnahmen anderer Atomgase fernblieben. Es bleibt die Möglichkeit offen, daß das Cs aus der Wand des Suprax-Absorptionsrohres irgendwelche gasförmigen Verunreinigungen frei macht, die bei K und Rb nur in viel geringerer, nicht störender Menge auftreten.

Wahrscheinlich gehören jedoch diese Linien dem Cs-Dampf selbst an. Bei dem *Simultansprung eines der* $(5\,p)^6$*-Elektronen und des* $6\,s$*-Elektrons* können sehr zahlreiche Termserien optisch angeregt werden, die aus den Konfigurationen:

$$(5\,p)^5\,6\,p\,mp \quad \text{oder} \quad (5\,p)^5\,5\,d\,ms,$$
$$(5\,p)^5\,5\,f\,mp \quad \text{„} \quad (5\,p)^5\,5\,d\,md$$

entstehen und die zu 24 Grenzen konvergieren. Eine Analyse begegnet deshalb großen Schwierigkeiten. Die niedrigsten Terme sind vermutlich aus $(5\,p)^5_{3/2}\,(5\,d)^2$ und $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d\,7\,s$ gebildet; ihre Energie können wir abschätzen, indem wir von den Cs^+-Termen $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d$ als Grenzen die Anlagerungsenergie des $7\,s$- bzw. $5\,d$-Elektrons in Ba I abziehen. Demnach beginnt ein Multiplett aus acht Termen der Struktur $(5\,p)^5_{3/2}\,(5\,d)^2$ bereits in der Höhe von etwa $110000\ cm^{-1}$ (über Cs I $^2S_{1/2}$), ein weiteres von sieben Termen aus $(5\,p)^5_{3/2}\,5\,d\,7\,s$ bei etwa $125000\ cm^{-1}$. Die Anzahl und die Lage der beobachteten sehr schwachen Linien (Tabelle 1) spricht also durchaus dafür, daß ihnen die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen im neutralen Cs-Atom zugrunde liegt.

Ferner ist zu erwägen, ob nicht auch *die* $(5\,s)^2$*-Schale des* Cs*-Atoms*, die unter der $(5\,p)^6$-Schale gelegen ist, in diesem Bereich *optisch angeregt* werden kann. Als niedrigste Terme sind $(1\,s)^2 \ldots (4\,d)^{10}\,5\,s\,(5\,p)^6\,6\,s\,6\,p$, $^{4,2}P_{1/2,\,3/2}$ mit einer Aufspaltung von etwa $5000\ cm^{-1}$ [entsprechend Ba I:

$\Delta\nu\,(^3P_1 - {}^1P_1)$] zu erwarten. Die Berechnung auf Grund der Röntgenserie O_9 läßt vermuten, daß der tiefste Term bei etwa 135000 cm^{-1} gelegen ist. Eine mittelstarke Linie bei 748,70 Å (= 133564 cm^{-1}) konnten wir innerhalb unseres Schemas nur als Übergang zu $(5\,p)^5\,6\,s\,9\,s$ identifizieren, für den sie extrem intensiv ist. Vermutlich ist sie eine der stärksten Linien aus der Anregung der $(5\,s)^2$-Schale (Cs I[c]); auch die Linien bei 720,45 und 716,19 Å dürften diesem Spektrum angehören.

An Xe wurden Versuche durchgeführt, um die Anregung der $(5\,s)^2$-Schale (Xe I[b]) aufzufinden. Diese scheiterten aber daran, daß sich an das Xe I-Spektrum bei 920 Å ein sehr intensives und flach nach kurzen Wellen abfallendes Kontinuum anschließt, das linienhafte Absorption — teilweise infolge deren Verbreitung durch Autoionisation — völlig verdeckt. Eine Absorption der $(5\,s)^2$-Schale ist auch viel weniger intensiv zu erwarten als die der $(5\,p)^6$-Schale, da nur zwei (gegenüber sechs) Elektronen in ihr vorhanden sind. Es gelang so nicht, an Xe Ergebnisse zu erhalten, aus denen die Energie für die Absorption eines $(5\,s)^2$-Elektrons in Cs genauer berechenbar wäre.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Präsident Paschen für sein förderndes Interesse bestens gedankt. Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen danken wir für die Überlassung der benutzten Edelgase.

Adsorption von Gasen an festen Oberflächen bei niedrigen Drucken.

Von **Carl Zickermann** in Hamburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933.)

Es wurden Absorptionsisothermen aufgenommen für N_2 und Ar an Glimmer und Glas bei $10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zwischen 77,7 und 40,2° abs. Bei kleineren Drucken als 1,5 bis $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ist die von Langmuir geforderte Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge nicht mehr vorhanden. Das wird auf das Vorhandensein besonders rege adsorbierender „aktiver Zentren" zurückgeführt, die bei diesen Drucken schon gesättigt sind. Für diese werden Adsorptionsisothermen aufgestellt.

Einleitung. Nach der Langmuirschen Theorie der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen[1]) muß bei niedrigen Drucken Proportionalität bestehen zwischen der adsorbierten Menge und dem Druck. Unter niedrigen Drucken sind solche zu verstehen, bei denen das adsorbierte Gas die Oberfläche noch nicht mit einer einmolekularen Schicht bedeckt hat, sondern bei denen nur so viel Moleküle adsorbiert sind, daß ihr gegenseitiger Abstand so groß ist, daß sie nicht aufeinander wirken. Zur Prüfung der Theorie hat Langmuir selbst Adsorptionsmessungen an Glimmer und Glas gemacht mit verschiedenen Gasen bei Drucken zwischen 0,0015 und 0,1 mm Hg und den Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs und des festen Äthers; das sind aber schon Drucke, bei denen die oben gemachte Einschränkung nicht mehr erfüllt ist. Bei niedrigeren Drucken als den angegebenen hat Langmuir nicht gemessen, weil er zur Druckmessung ein Mac Leod-Manometer benutzte. Mit den nach Knauer und Stern[2]) verbesserten Hitzdrahtmanometern ist es möglich, Drucke bis herab zu 10^{-5} mm Hg und weniger zu messen (Druckänderungen bis 10^{-9} mm Hg). Mit Hilfe dieser Manometer wurde die Adsorption bei niedrigen Drucken gemessen.

Um Anschluß an die Langmuirschen Messungen zu erhalten, wurden untersucht: Argon und Stickstoff an Glimmer und Glas bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, der flüssigen Luft und des flüssigen Stickstoffs und bei Drucken von 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Die Messungen bei den drei verschiedenen Temperaturen ermöglichen es, die Adsorptionswärmen auszurechnen.

Meßmethode. Aus einem Vorratsgefäß läßt man durch eine Kapillare in einen ausgepumpten Raum Gas einströmen und mißt in bestimmten

---

[1]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918. — [2]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.

Zeitabständen den dadurch entstehenden Druck. Dieser Druck steigt proportional mit der Zeit, wenn der Druck im Vorratsgefäß so groß ist, daß man den im Meßgefäß gegen ihn vernachlässigen kann, und infolgedessen die einströmende Menge zeitlich konstant ist. Ist der Raum bei einem Versuch leer und bei einem zweiten, der unter sonst gleichen Bedingungen wie der erste verläuft, mit dem Adsorber beschickt, so wird die Zeit, in der man in beiden Fällen den gleichen Druck erreicht, bei dem zweiten Versuch größer sein als bei dem ersten, und zwar um so viel, als nötig ist, um die Gasmenge einströmen zu lassen, die adsorbiert wird. Das gilt auch, wenn bei den Leerversuchen der Druck nicht proportional der Zeit steigt, weil einige Teile des Meßraumes gekühlt sind und adsorbieren. Kennt man die Differenz zwischen diesen Zeiten, die Oberfläche des Adsorbers und die pro Zeiteinheit in den Raum einströmende Gasmenge, kann man die pro Quadratzentimeter fester Oberfläche adsorbierte Gasmenge errechnen.

Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Adsorption sehr schnell verläuft; d. h. die Einstelldauer des Adsorptionsgleichgewichts muß klein sein gegen die Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen des Druckes. Die angestellten Versuche zeigen, daß diese Voraussetzung erfüllt ist (siehe S. 47).

Adsorber und adsorbierte Gase. Das als Adsorber dienende Glas bestand aus Mikroskopdeckgläschen mit einer Dicke von 0,15 mm und einer Fläche von 12 × 12 mm². Benutzt wurden 100 Stück mit einer Gesamtoberfläche von 288 cm². Sie lagen übereinander und wurden voneinander getrennt durch zu Winkeln gebogenen Glasstäbchen von 25 mm Länge und 0,35 mm Durchmesser. Die benutzten zehn Glimmerstücke hatten je eine Länge von 200 mm, eine Breite von 15 mm und eine Dicke von durchschnittlich 0,05 mm, also eine Gesamtoberfläche von 600 cm². Sie waren hergestellt aus möglichst fehlerfreiem Ruby-Glimmer. Mehrfach gebogene Glasstäbchen von 180 mm Länge und von 0,9 mm Durchmesser trennten die Glimmerblättchen voneinander. Die in beiden Fällen benutzten Trennstäbchen waren bei den Leerversuchen im Adsorptionsraum enthalten. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen aus Natriumacid hergestellt und durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet. Analysen ergaben keine Beimengungen anderer Gase. Das Argon wurde als „Argon ‚D' nachgereinigt"[1]) benutzt.

---

[1]) Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Abt. Gasverflüssigung, Höllriegelskreuth bei München bin ich für die Überlassung des Argon zu Dank verpflichtet.

Wesentliches der Apparatur (siehe Fig. 1). Aus dem über die Meßmethode Gesagten ergeben sich die wesentlichen Teile der Apparatur.

Der Meßraum enthielt als wichtigste Teile: zur Aufnahme des Adsorbers das Adsorptionsgefäß und zur Messung des Druckes ein Hitzdrahtmanometer. Das Adsorptionsgefäß war ein 45 cm langes Felsenglasrohr (Hartglas mit blauem Streifen von Schott und Gen.) mit 19 mm innerer Weite. Es war mit einem Schliff durch weißen Siegellack an den Meßraum gekittet. Das Hitzdrahtmanometer war nach Angaben von Stern und Knauer hergestellt. Seine Widerstandsänderungen wurden in einer Wheatstoneschen Brücke gemessen, deren Zweige aus einem festen und einem veränderlichen Stöpselwiderstand, dem Meßmanometer und einem Kompensationsmanometer bestanden. Dies war möglichst gleich dem Meßmanometer gemacht und wurde während des Versuchs ständig mit einer Volmerschen Kondensationspumpe ausgepumpt. Es diente dazu, die Temperaturschwankungen des Wasserbades, in dem sich beide Manometer dicht nebeneinander befanden, zu kompensieren und die Empfindlichkeit zu erhöhen. Die Widerstandsänderung des Meßmanometers wurde direkt durch den Ausschlag des Lichtzeigers des in der Wheatstoneschen Brücke befindlichen Galvanometers gemessen. Zur Eichung des Manometers wurden die Galvanometerausschläge mit den von einem Mac Leod-Manometer gemessenen Drucken (ungefähr $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg) verglichen. Proportionalität zwischen Ausschlag und Druck ist theoretisch zu erwarten und bei den zahlreichen Anwendungen der Manometer im hiesigen Institut gefunden worden. Bei den benutzten Empfindlichkeiten entsprachen einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg für Stickstoff ein Skalenausschlag von 15 bzw. 48 mm und für Argon 10 bzw. 32 mm, je nach der Empfindlichkeit des Galvanometers.

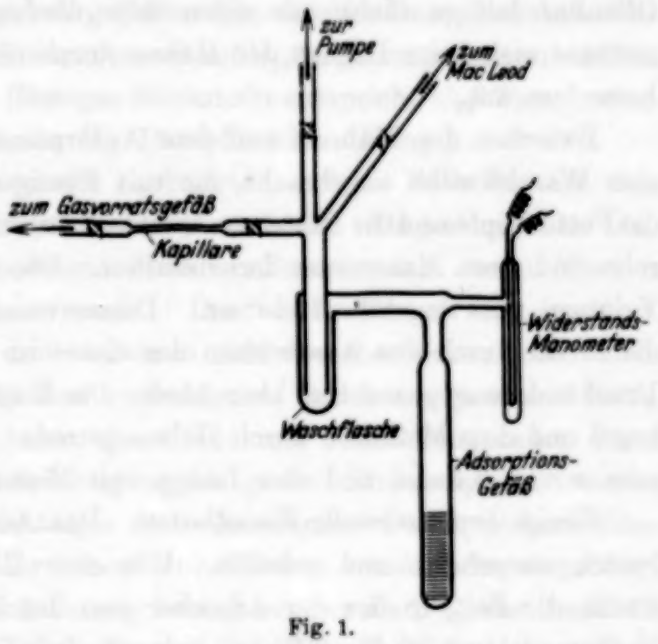


Fig. 1.

Der Meßraum wurde durch Hähne von den Pumpen, der zur Gasvorratskugel führenden Kapillare und von einem Mac Leod-Manometer getrennt. Über den letzten Hahn war auch eine direkte Verbindung mit den Vorratsgefäßen möglich. Zur Dichtung der Hähne wurde „Apiezon Grease L"[1]) benutzt, welches sich bei den Messungen sehr gut bewährte. Offenbar hat es nicht nur einen sehr niedrigen Dampfdruck, sondern zeichnet sich beim Drehen der Hähne durch eine sehr geringe Gasabgabe besonders aus.

Zwischen den Hähnen und dem Adsorptionsrohr und Manometer war eine Waschflasche angebracht, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, um die Fettdämpfe und die Reste von Quecksilberdämpfen von dem Adsorptionsrohr und dem Manometer fernzuhalten. Die Gasvorratskugel hatte ein Volumen von ungefähr 10 Litern. Dieses wurde so groß gewählt, damit die in ihr durch das Ausströmen des Gases in den Meßraum entstehende Druckänderung prozentual klein blieb. Die Kapillare, die von der Vorratskugel und dem Meßraum durch Hähne getrennt wurde, hatte einen Durchmesser von 0,4 mm und eine Länge von 25 cm.

Einige experimentelle Einzelheiten. Das Adsorptionsgefäß wurde evakuiert, ausgeheizt und gekühlt. Wie eine Überschlagsrechnung ergibt, würde die Zeit, in der der Adsorber von der Zimmertemperatur auf die Meßtemperatur (80 bis 90° abs.) gelangt, falls im Meßraum Hochvakuum herrscht, also zur Wärmeübertragung nur Strahlung ausgenutzt wird, mehrere Stunden betragen. Um diese Zeit abzukürzen, wurde in dem Meßraum eine Wasserstoffatmosphäre von $^3/_{10}$ mm Hg hergestellt. Durch die jetzt vorhandene Wärmeleitung wurde die Einstellzeit des Temperaturgleichgewichts unter 5 Minuten herabgedrückt. Nachdem die erforderliche Temperatur erreicht war, wurde der Wasserstoff wieder abgepumpt bis zu Drucken, die weniger als 10^{-6} mm Hg betrugen. Um sicher zu sein, daß der adsorbierte Wasserstoff vollständig entfernt war, wurde das Pumpen eine Stunde fortgesetzt. Unter diesen Umständen hatte die Benutzung des Wasserstoffs keine meßbare Änderung der adsorbierten Menge zur Folge.

Um vor jedem Versuch den Adsorber und die Wand des Adsorptionsrohres so weit wie möglich von störenden Verunreinigungen zu befreien, wurden diese im Hochvakuum bei ungefähr 400° C ausgeheizt; diese Temperatur war durch Vorversuche als ausreichend befunden worden. Auch in diesem Falle wurde in den Meßraum zeitweise Wasserstoff eingelassen, um einen schnellen Wärmeausgleich zu gewährleisten. Der benutzte Wasser-

[1]) Das Fett wurde mir von der Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges., Hamburg, zur Verfügung gestellt, welcher ich dafür sehr danke.

stoff wurde im Kippschen Apparat aus arsenfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, durch Kaliumpermanganatlösung, Chlorcalcium und eine Falle mit flüssiger Luft geleitet.

Da eine starke Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Menge beobachtet wurde, war eine genaue Messung der Versuchstemperatur erforderlich. Hierzu wurde ein mit Sauerstoff gefülltes Stocksches Dampfdruckthermometer benutzt, mit dem die Temperaturen auf $^1/_{10}{}^0$ C genau gemessen wurden. (Bei den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs entspricht $^1/_{10}{}^0$ Temperaturänderung noch ungefähr 3 mm Hg Dampfdruckänderung.)

Bei den Vorversuchen wurde beobachtet, daß im Falle des mit dem Adsorber beschickten Adsorptionsrohres nach der Absperrung der Gaszufuhr der Druck nicht konstant blieb, sondern in den ersten Minuten um mehrere Prozent kleiner wurde. Das wurde darauf zurückgeführt, daß der Raum zwischen den einzelnen Adsorberoberflächen noch nicht den in den anderen Gefäßteilen vorhandenen Druck angenommen hatte. Eine Überschlagsrechnung über die Größe und Einstellungsdauer dieser Druckänderung unter Berücksichtigung des großen Strömungswiderstandes zwischen den Blättchen bestätigte diese Annahme. Durch dickere Glaswinkel wurde der Abstand der Adsorberoberflächen voneinander vergrößert. Die dann auftretende Druckänderung betrug weniger als 1%, was innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Das heißt, daß die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes bei den untersuchten Drucken unmeßbar schnell verläuft.

Die Größe des Meßraumes wurde so bestimmt, daß man den Meßraum mit einem der Größe nach bekannten anderen Raum verband und die zeitliche Druckänderung $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ beim Einströmen von Gas beobachtete: einmal in den Meßraum allein und ein zweites Mal in den Meßraum (Volumen V_x) plus bekannten Zusatzraum (Volumen $v = 486\ \mathrm{cm}^3$). Da für die Druckänderung, wenn der Druck im Meßgefäß gegen den des Vorratsgefäßes zu vernachlässigen ist, die Beziehungen bestehen:

$$\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t} = p_1' = \frac{\text{const.}}{V_x} \quad \text{und} \quad p_2' = \frac{\text{const.}}{V_x + v}, \quad \text{ergibt sich} \quad V_x = \frac{v \cdot p_2'}{p_1' - p_2'}.$$

Es wurde gefunden $V_x = 715\ \mathrm{cm}^3$.

Die Einstellung des Druckes im Vorratsraum, der für jeden Versuch gleich groß sein mußte, um stets gleiche Bedingungen zu haben, und ungefähr $15 \cdot 10^{-3}$ mm Hg betrug, konnte nicht direkt mit einem Mac Leod vorgenommen werden, da bei diesen Drucken leicht Fehler von 5% auftreten. Eine Kugel von 1 Liter, von der 10 Liter-Gasvorratskugel durch einen Hahn getrennt, wurde mit dem zu adsorbierenden Gas so gefüllt,

daß ein Druck von $^{2}/_{10}$ mm Hg vorhanden war. Dieser kann am Mac Leod-Manometer genauer als auf 1% abgelesen werden. Durch Öffnen des Trennungshahnes wurde die 10 Liter-Kugel mit dem gewünschten Gasdruck versehen, dessen Konstanz mit einem Hitzdrahtmanometer nachgeprüft wurde.

Verlauf eines Versuchs. Vor Beginn der Versuchsvorbereitungen wurde in der Vorratskugel auf die oben angegebene Art der gewünschte Gasdruck hergestellt.

Während der Meßraum mit einem Aggregat von Volmerscher Dampfstrahl- und Kondensationspumpe so weit wie möglich (10^{-7} bis 10^{-8} mm Hg) ausgepumpt wurde, wurde das Adsorptionsrohr durch einen 24 cm langen elektrischen Heizkörper auf 400° C gebracht. Der Hahn zur Pumpe wurde geschlossen und so viel Wasserstoff eingelassen, daß im Meßraum ein Druck von $^{3}/_{10}$ mm Hg bestand. Nach einer halben Stunde wurde der Wasserstoff wieder ausgepumpt. Noch 2 Stunden nach Beginn dieses Pumpens wurde das Adsorptionsrohr geheizt. Während der letzten Viertelstunde wurde die Waschflasche mit flüssiger Luft gekühlt. Dann wurde der Pumpenhahn geschlossen, der Heizkörper abgenommen, ein Wasserstoffdruck von $^{3}/_{10}$ mm Hg hergestellt und innerhalb 15 Minuten nach Ende des Pumpens 24 cm des Adsorptionsrohres auf die gewünschte Meßtemperatur gebracht. Nach weiteren 30 Minuten wurde die Wasserstoffatmosphäre wieder abgepumpt. Dieser Pumpvorgang dauerte 60 Minuten. Der Hahn zur Kapillare wurde geöffnet, der Pumpenhahn geschlossen und der Gang des im Meßraum befindlichen Hitzdrahtmanometers beobachtet. Dann wurde der Hahn zwischen Kapillare und Gasvorratsgefäß geöffnet, durch die Kapillare strömte in den Meßraum Gas ein. Der sich hier einstellende Druck wurde mit dem Hitzdrahtmanometer alle 15 Sekunden gemessen. Wenn ein willkürlich gewählter Druck erreicht war, wurde der Hahn zwischen Kapillare und Meßgefäß geschlossen und kontrolliert, daß der Druck sich nicht mehr als 1% änderte.

Die Meßtemperatur wurde bei Beginn der Kühlung, bei Beginn des Wasserstoffauspumpens, vor und nach dem Einströmen des Gases mit dem Stockschen Thermometer gemessen.

Auswertung der Versuche. Als Beispiel für die Auswertung der Versuche betrachten wir die Adsorption von Stickstoff an Glimmer bei der Temperatur 80,1° abs. (siehe die folgende Tabelle).

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen haben folgende Bedeutung: In Spalte 1 sind die Zeiten in Minuten angegeben, zu denen die Stellung

des Lichtzeigers beobachtet wurde. Spalte 2 gibt diese Stellung (Ablesung auf einer Zentimeterskale). Von — 4 bis 0 wurde der Gang des Manometers beobachtet, bei 0 begann das Einströmen. In Spalte 3 sind die Zeigerstellungen unter Berücksichtigung des Manometerganges korrigiert. Spalte 4 enthält die Zeigerstellung vermindert um die bei 0 gemessene (in dem Beispiel 1,35), also die wirklichen Ausschläge des Zeigers gegen den Anfangspunkt der Messungen. Da die auf der Skale gemessenen Ausschläge bei Widerstandsänderungen diesen nicht streng proportional waren, wurde mit bekannten Widerständen der Skalenwert für verschiedene Stellen der Skale bestimmt und danach die Ausschläge korrigiert. Die so korrigierten Werte sind in Spalte 5 aufgeschrieben. Bei dem angegebenen Versuch entspricht dem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg Stickstoff ein Ausschlag von 4,86 cm. Spalte 6 gibt den Druck in 10^{-5} mm Hg an, der den Ausschlägen in 5 entspricht.

1	2	3	4	5	6
— 4	1,35				
— 3	1,35				
0	1,55	1,35			
1	1,95	1,68	0,33	0,34	0,07
2	2,35	2,02	0,67	0,68	0,14
3	2,95	2,55	1,20	1,23	0,25
4	3,70	3,23	1,88	1,92	0,40
5	4,75	4,22	2,87	2,93	0,60
6	—	—	—	—	—
7	7,45	6,78	5,43	5,55	1,14
8	9,25	8,52	7,17	7,32	1,51
9	11,25	10,45	9,10	9,30	1,91
10	13,55	12,68	11,33	11,50	2,37
11	16,05	15,12	13,77	13,82	2,85
12	18,85	17,85	16,50	16,55	3,40
13	21,85	20,78	19,43	19,39	3,99
14	25,15	24,02	22,67	22,60	4,65
15	28,65	27,45	26,10	25,80	5,30
16	32,35	31,08	29,73	29,25	6,03
17	36,30	34,97	33,62	32,80	6,85
18	40,45	39,05	37,70	36,60	7,52
19	44,70	43,23	41,88	40,40	8,31
20	49,25	47,72	46,37	44,40	9,14
21	—	—	—	—	—
22	58,35	56,68	55,33	53,40	10,98
23	63,00	61,27	59,92	56,40	11,59
24	67,90	66,10	64,75	59,80	12,30
25	72,85	70,98	69,63	65,00	13,38
26	77,85	75,92	74,57	69,20	14,22
27	82,85	80,85	79,50	73,60	15,16
28	87,95	85,88	84,53	77,95	16,00
29	93,15	91,02	89,67	82,45	16,93
30	98,15	95,95	94,60	87,00	17,90

Die Druckzeitkurve dieses Versuchs ist in Fig. 2 unter III aufgetragen (Abszisse: Meßzeit in Minuten, Ordinate: gemessene Drucke in 10^{-5} mm Hg). Die Kurve I in Fig. 2 ist ein Leerversuch, bei dem das Adsorptionsgefäß sich auf Zimmertemperatur befand. Entsprechend der Forderung, daß die einströmende Menge zeitlich konstant ist, ist die Druckzeitkurve eine Gerade. Da wir das Volumen des Meßraumes kennen, können wir aus I die pro Zeiteinheit in den Raum einströmende Gasmenge errechnen. 715 cm^3 enthalten bei 10^{-5} mm Hg und Zimmertemperatur $2{,}35 \cdot 10^{14}$ Moleküle. Da der Druck sich pro Minute um $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ mm Hg ändert, strömen pro Minute $6{,}35 \cdot 10^{14}$ Moleküle ein. Um die bei den einzelnen Drucken adsorbierten Mengen errechnen zu können, müssen wir nach dem oben Gesagten einen Leerversuch anstellen, der unter den gleichen Umständen verläuft wie der angegebene Hauptversuch, bei dem also das Adsorptionsgefäß die Temperatur des Hauptversuchs hat. Sein Schaubild ist in Fig. 2, Kurve II. Wenn die adsorbierte Menge proportional mit dem Druck wäre, müßte die Kurve III wie I eine Gerade sein, die sich von dieser nur durch eine kleinere Neigung unterscheidet. Die ersichtliche Abweichung von der Geraden läßt schon darauf schließen, daß diese Proportionalität nicht vorhanden ist. Auch Kurve II zeigt keine Geradlinigkeit. Das ist darauf zurückzuführen, daß auch an der gekühlten Wand des Adsorptionsrohres Moleküle adsorbiert werden. Um nun die adsorbierten Mengen auszurechnen, gehen wir so vor, daß wir graphisch feststellen, wie groß die Differenz der Zeiten ist, in denen in den Kurven II und III die gleichen Drucke erreicht sind. Im Leerversuch (II) ist z. B. der Druck $10 \cdot 10^{-5}$ mm Hg in 12 Minuten erreicht, im Hauptversuch (III) in 26,7 Minuten. Die adsorbierte Menge ist gleich der Anzahl der Moleküle, die in der Differenz dieser Zeiten (14,7 Minuten) eingeströmt sind. Um die pro Quadratzentimeter adsorbierte Menge zu erhalten, haben wir die Zahl dieser Moleküle noch durch die Oberfläche des Adsorbers zu dividieren. In unserem Beispiel sind also bei dem Druck $10 \cdot 10^{-5}$ mm Hg pro Quadratzentimeter Oberfläche $6{,}35 \cdot 10^{14} \cdot 14{,}7/600$ Moleküle adsorbiert. Bei der Angabe des Druckes muß eine Korrektion angebracht werden. Die gemessenen Drucke sind die,

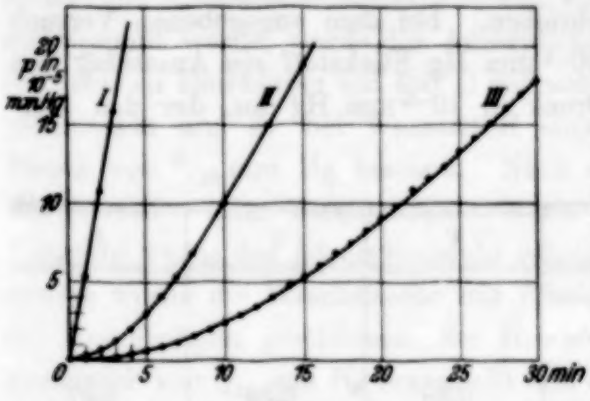


Fig. 2.

welche in dem Hitzdrahtmanometer bestanden, welches sich auf Zimmertemperatur befand. Dieser Druck stimmt aber nach Knudsen nicht überein mit dem, der in dem Adsorptionsrohr vorhanden ist, welches die Temperatur der flüssigen Luft hat. (Bei den benutzten Drucken ist die mittlere freie Weglänge groß gegen die Gefäßdimension.) Wir haben ihn noch mit dem Faktor $\sqrt{T_1/T_2}$ zu multiplizieren, das gibt für unseren Fall $\sqrt{80/295} = 1/1{,}92$.

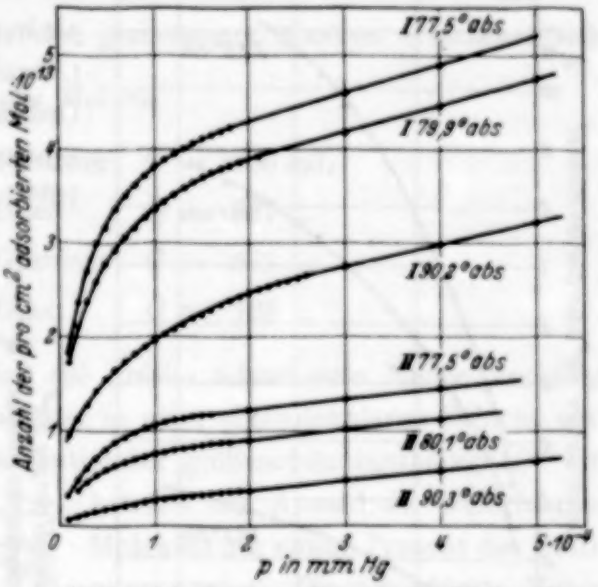


Fig. 3. Adsorptionsisothermen für Stickstoff (I) und Argon (II) an Glas.

Wie in diesem Beispiel werden die adsorbierten Mengen auch für die anderen Drucke ausgerechnet. Die entstehende Kurve, die Adsorptionsisotherme, ist bei 80,1° abs. in Fig. 7 enthalten. (Abszisse: Drucke in 10^{-5} mm Hg, Ordinate: Anzahl der pro Quadratzentimeter adsorbierten Moleküle in 10^{13}.)

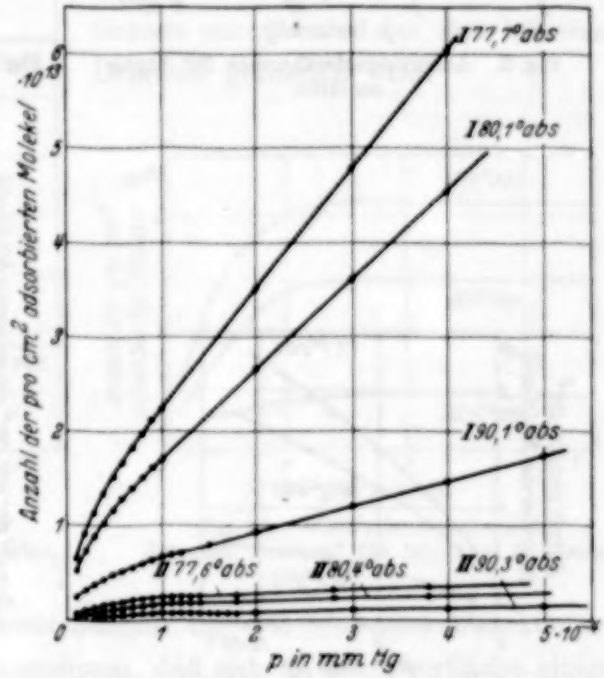


Fig. 4. Adsorptionsisothermen für Stickstoff (I) und Argon (II) an Glimmer.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der mit den genannten Substanzen angestellten Versuche sind in den Fig. 3 und 4 zusammengestellt. (Abszisse: Drucke in 10^{-4} mm Hg, Ordinate: Anzahl der pro Quadratzentimeter adsorbierten Moleküle in 10^{13}.) Man sieht an den Kurven, daß von höheren Drucken als $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg an, das hängt von den untersuchten Substanzen ab, die Adsorptionsisothermen geradlinig sind. Bei

niedrigeren Drucken weisen die Kurven keine Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge auf. (Diese Druckgebiete sind in den Fig. 5 bis 8 nochmals in größerem Maßstab als in den Fig. 3 und 4 wiedergegeben.) (Abszisse: Drucke in 10^{-5} mm Hg, Ordinaten: Anzahl der pro Quadratzentimeter adsorbierten Moleküle in 10^{12} bzw. 10^{13}.) Die Adsorption von

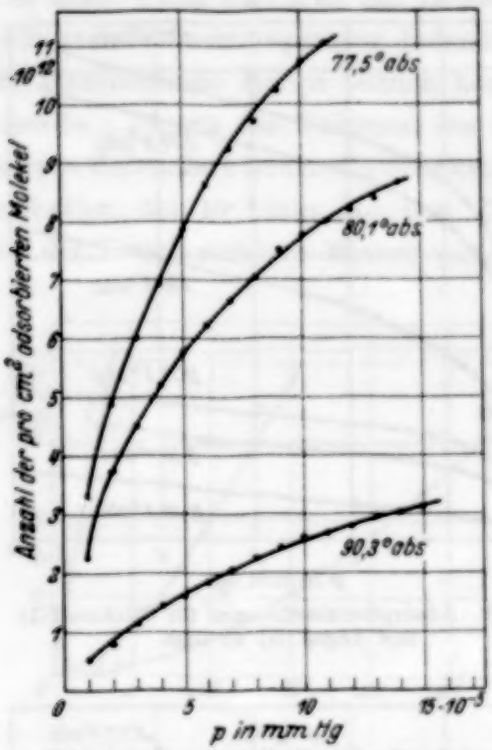


Fig. 5. Adsorptionsisothermen für Argon an Glas.

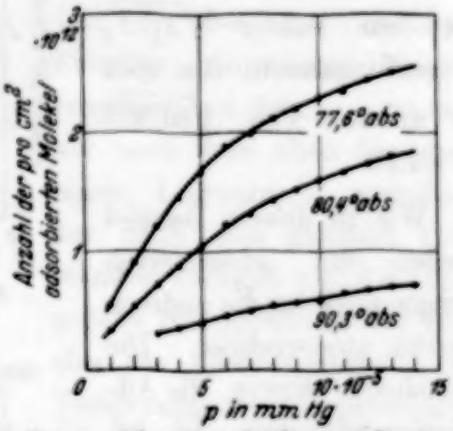


Fig. 6. Adsorptionsisothermen für Argon an Glimmer.

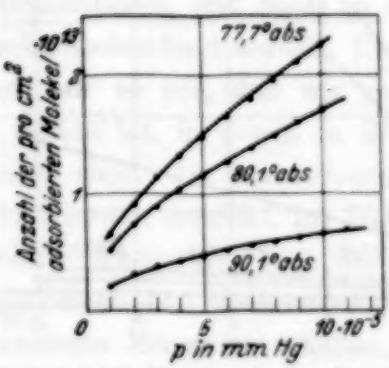


Fig. 7. Adsorptionsisothermen für Stickstoff an Glimmer.

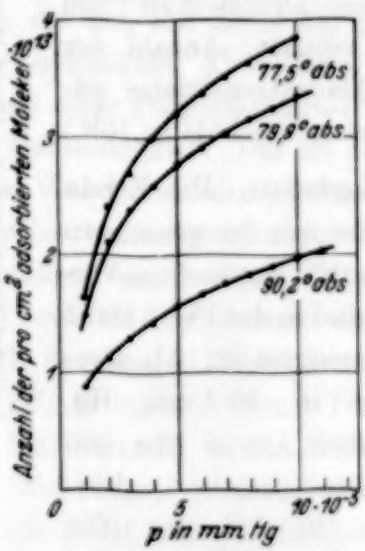


Fig. 8. Adsorptionsisothermen für Stickstoff an Glas.

Stickstoff ist stets stärker als die von Argon. Wie zu erwarten, nehmen die adsorbierten Mengen mit fallenden Temperaturen zu. Die Messung der Adsorption bei verschiedenen Temperaturen erlaubt die Berechnung

der molaren Adsorptionswärme (Q). Für die geradlinigen Teile der Isothermen kann man die adsorbierte Menge a ansetzen zu $a = \text{const} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$, also $Q = -R \cdot \frac{d\,ln\,a}{d\,1/T}$. Nach den gemessenen Kurven errechnen sich dann die Adsorptionswärmen pro Mol zu

Stickstoff/Glimmer: $Q = 1830$ cal,
Stickstoff/Glas: $Q = 337$ „
Argon/Glimmer: $Q = 571$ „
Argon/Glas: $Q = 125$ „

Bei den Messungen beträgt die größte adsorbierte Menge ungefähr $6 \cdot 10^{13}$ Moleküle. Da die Anzahl der in einer einmolekularen Schicht enthaltenen Moleküle pro Quadratzentimeter größenordnungsmäßig 10^{15} ist, beträgt die Anzahl der adsorbierten Moleküle nur einige Prozent des Sättigungswertes. Die adsorbierte Menge sollte also streng proportional dem Druck, die Adsorptionsisothermen also Gerade sein, wie es bei den höheren Drucken gefunden wird.

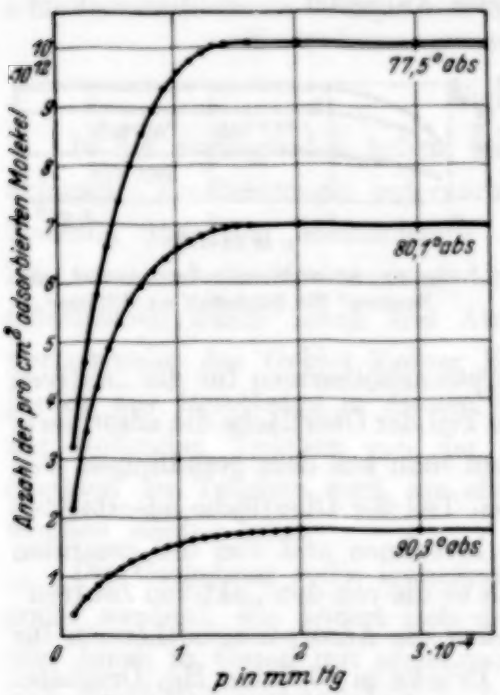


Fig. 9. Adsorptionsisothermen der „akt. Zentren" für Argon an Glas.

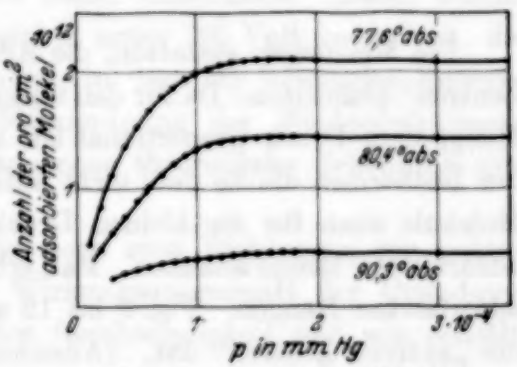


Fig. 10. Adsorptionsisothermen der „akt. Zentren" für Argon an Glimmer.

Es fragt sich, wie die Abweichungen bei den niedrigen Drucken zu deuten sind. Es liegt nahe anzunehmen, daß sich an der Oberfläche einige besonders stark adsorbierende Stellen befinden, sogenannte „aktive Zentren", wie sie bereits vielfach angenommen sind, besonders zur Deutung der katalytischen Erscheinungen. Die Zahl der an den „aktiven Zentren" adsorbierten Moleküle ergibt sich, wenn man die geradlinigen Teile der Kurven bis zum Schnitt mit der Ordinate verlängert. Der Schnittpunkt

ergibt direkt die Zahl der an den „aktiven Zentren" adsorbierten Moleküle. Sie ergibt sich zu Werten von $4{,}7 \cdot 10^{12}$ bis $3{,}7 \cdot 10^{13}$ Molekülen. Die Größenordnung dieser Zahlen stimmt mit der von anderen Autoren gemessenen überein, z. B. fand Langmuir bei der Adsorption von Cäsium an Wolfram 1% der Oberfläche mit „aktiven Zentren" bedeckt, was ungefähr 10^{13} adsorbierte Moleküle ergibt. Sehr merkwürdig ist die starke Variation der Zahl mit der Temperatur. Sie steigt von der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs bis zu der des flüssigen Stickstoffs auf etwa das Doppelte. Während man zunächst annehmen möchte, daß die „aktiven Zentren" durch Kanten oder Risse der Oberfläche gebildet werden, widerspricht die starke Temperaturabhängigkeit dieser Annahme.

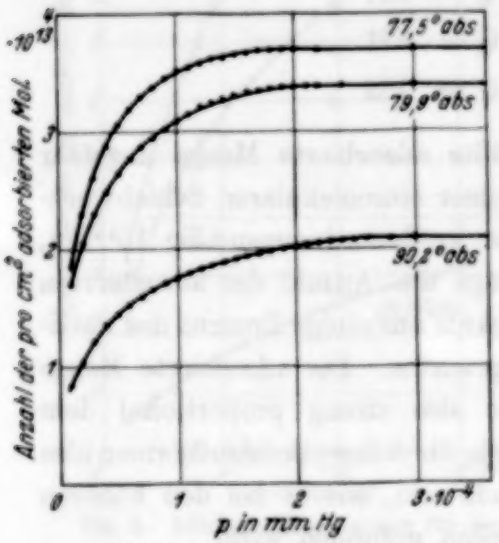


Fig. 11. Adsorptionsisothermen der „akt. Zentren" für Stickstoff an Glas.

Fig. 12. Adsorptionsisothermen der „akt. Zentren" für Stickstoff an Glimmer.

Die Messungen gestatten, die Adsorptionsisothermen für die „aktiven Zentren" abzuleiten. Da für den übrigen Teil der Oberfläche die adsorbierte Menge dem Druck proportional ist, kann man aus dem geradlinigen Teil der Isothermen die an dem nicht aktiven Teil der Oberfläche adsorbierten Moleküle auch für die kleinen Drucke berechnen und von der gesamten adsorbierten Menge abziehen. Man erhält so die von den „aktiven Zentren" adsorbierten Mengen. Fig. 9 bis 12 stellen die Adsorptionsisothermen für die „aktiven Zentren" dar. (Abszisse: Drucke in 10^{-4} mm Hg, Ordinate: adsorbierte Menge in 10^{12} bzw. 10^{13} Moleküle.) Eine Aufklärung über die Natur dieser „aktiven Zentren" ist wohl nur aus Adsorptionsmessungen an besser definierten Oberflächen, z. B. Kristallspaltflächen, zu erwarten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Stern, möchte ich auch an dieser Stelle sehr danken für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und dem Interesse, welches er stets für meine Untersuchungen gezeigt hat.

Untersuchungen über langsame Ionen und Neutralstrahlen.

Von **A. Rostagni** in Turin, zur Zeit in Berlin-Dahlem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1934.)

Es wird festgestellt 1., daß beim streifenden Auftreffen von Ionenstrahlen auf eine Metallwand keine merkliche Neutralstrahlbildung stattfindet (Ar^+, H_3^+; 100 bis 600 Volt); 2. daß der Umladungsquerschnitt der Ionen im eigenen Gas bei kleinen Geschwindigkeiten geschwindigkeitsunabhängig ist (Ar^+, Ne^+, He^+; 600 bis 6 Volt). Die Geschwindigkeitskurven der Auslösekoeffizienten k und k' von Elektronen aus metallischen Oberflächen, für Ionen bzw. Neutralstrahlen, werden aufgenommen (H_2, Ar, Ne, He; 600 bis 6 Volt). Es wird dabei festgestellt: 1. daß k und k' von derselben Größenordnung oberhalb 100 Volt sind, und beide mit abnehmender Geschwindigkeit absinken; 2. daß k einem konstanten Grenzwert von mehreren 10^{-2} bei Nullgeschwindigkeit zuzustreben scheint, während k' schon bei 20 Volt unmeßbar klein wird ($< 10^{-4}$); 3. daß die Grenzwerte von k für die verschiedenen Ionenarten in einfacher Beziehung mit den entsprechenden Neutralisierungsenergien zu sein scheinen.

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei voneinander wesentlich unabhängige Erscheinungen untersucht. Erstens wird neues experimentelles Material über den Mechanismus der Umladung von Ionen gewonnen. Zweitens wird der Mechanismus der Elektronenauslösung aus metallischen Oberflächen durch Ionen und Atome näher untersucht. Dabei wurde vorzugsweise das Gebiet kleiner Energien unter 100 Volt betrachtet, da gerade aus Resultaten in diesem Gebiet, in dem die kinetische Energie der stoßenden Teilchen von der Größenordnung der Wechselwirkungsenergien der Teilchen wird, am ehesten neue theoretische Erkenntnis gewonnen werden kann.

Die Umladung sollte insbesondere nach zwei Richtungen hin untersucht werden: wie ändert sich der Wirkungsquerschnitt der Umladung von Ionen in Gasen mit abnehmender Geschwindigkeit und wie verhält sich die Umladungshäufigkeit im Gasraum zu einer eventuellen Umladung an der Wand insbesondere bei schräg einfallenden Ionenstrahlen. Die Abhängigkeit der Umladung von der Geschwindigkeit ist im Gebiet hoher Geschwindigkeiten schon häufig untersucht worden[1]), und die allgemeine Auffassung geht dahin, daß bei genügend hoher Geschwindigkeit die Umladung unter allen Umständen abnimmt, wie dies auch theoretisch zu erwarten war. Die Frage nach der Umladung bei kleiner Geschwindigkeit

[1]) Literatur z. B. in Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXII/2, S. 75ff.

hängt davon ab, ob es sich um eine Umladung mit guter Resonanz handelt oder nicht; im ersteren Falle sollte man mit abnehmender Geschwindigkeit eine nahezu konstante Umladung finden, während man im letzteren Falle ein Absinken der Umladungswahrscheinlichkeit mit der Geschwindigkeit zu erwarten hat[1]). Goldmann[2]) findet dementsprechend auch bei Protonen im Wasserstoff eine Abnahme der Umladung bei kleinen Geschwindigkeiten, dagegen findet Wolf[3]) im Resonanzfall von Argonionen in Argon, entgegen der theoretischen Erwartung, ein ganz plötzliches Absinken der Umladung bei einer Energie von 30 Volt. Die genauen theoretischen Diskussionen dieser Verhältnisse werden in einer zweiten Arbeit gegeben werden; wir wollen hier nur bemerken, daß die hier durchgeführte neuere Untersuchung der Umladung im Resonanzfall bis herunter zu 6 Volt praktische Unabhängigkeit von der Geschwindigkeit ergeben hat.

Die Frage, ob an einer Metallwand beim streifenden Auftreffen von Ionenstrahlen eine Umladung stattfindet und die neutralisierten Teilchen mit nur wenig veränderter Geschwindigkeit wieder fortfliegen, ist bisher lediglich von Oliphant[4]) untersucht worden. Er fand mit Heliumionen von einigen 100 Volt Geschwindigkeit eine beträchtliche Umladung an der Wand, die seiner Meinung nach insbesondere zur Bildung angeregter Heliumatome führen sollte. Unsere Untersuchung dieser Frage mit Argon- und Wasserstoffionen hat in einem Energiegebiet von 100 bis 600 Volt keine Anzeichen dafür gebracht, daß eine merkliche Neutralstrahlbildung an der Metalloberfläche vor sich geht.

Bei der Untersuchung der Elektronenauslösung aus Metallen wurde vor allem Wert darauf gelegt, die Elektronenauslösung durch Ionen- bzw. Atomstoß bei verschiedenen Geschwindigkeiten miteinander zu vergleichen. Da diese Frage insbesondere bei kleinen Geschwindigkeiten untersucht werden sollte, und da es hierzu notwendig ist, gleichzeitig die Zahl der auftreffenden Primärteilchen und die der fortgehenden Sekundärelektronen zu messen, so mußte für neutrale Atome erst eine Anordnung geschaffen werden, die es gestattete, gleichzeitig mit den Sekundärelektronen die Zahl der durch Umladung gebildeten neutralen Atome bis zu kleinen Geschwindigkeiten zu bestimmen. Diese beiden Größen ergaben dann den Elektronenauslösekoeffizienten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Beim Vergleich dieses Koeffizienten für Atome mit dem der entsprechenden Ionen zeigte sich, daß bei hohen Geschwindigkeiten diese Größen für Atome

---

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930. — [2]) F. Goldmann, Ann. d. Phys. **10**, 460, 1931. — [3]) F. Wolf, ZS. f. Phys. **74**, 575, 1932. — [4]) M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 228, 1929.

und Ionen häufig praktisch gleich werden, daß sie aber bei kleinen Geschwindigkeiten um mehrere Zehnerpotenzen verschieden sind. Die Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten von Atomen und Ionen werden wir im theoretischen Teil geben.

I. Experimentelle Anordnung.

Bei der Wahl der experimentellen Anordnung wurde davon ausgegangen, daß man eine möglichst intensive Ionenquelle benutzte, die auch noch herab bis zu kleinen Geschwindigkeiten arbeitete. Aus diesem Grunde wurde eine Anordnung gewählt, die auf eine Spektroskopierung der Ionen nach ihrer Masse verzichtete und sich nur auf eine Aussonderung der Geschwindigkeiten durch elektrische Ablenkung der Ionen um 30^0 beschränkte.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1a und b ersichtlich; sie zerfällt in zwei Teile, den Teil I, in dem ein Ionenstrahl bestimmter Geschwindigkeit erzeugt wurde, und den anderen Teil *M*, in dem die eigentliche Messung

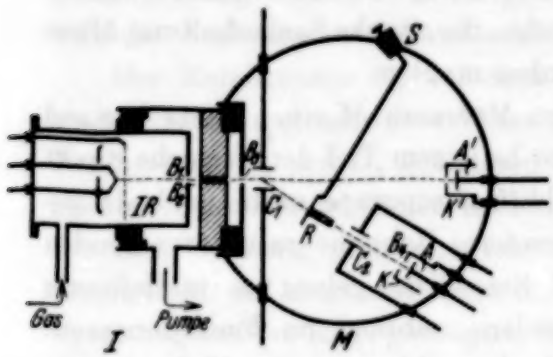


Fig. 1a.

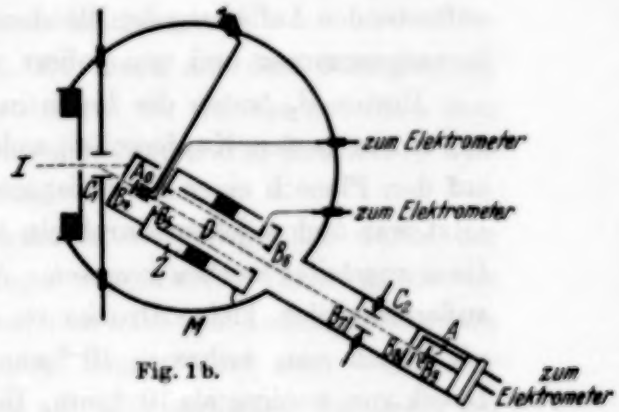


Fig. 1b.

vorgenommen wurde. Für diesen Teil wurde entweder die Anordnung a oder die Anordnung b gewählt, je nach dem Problem, das man zunächst untersuchte. Die Ionen wurden in dem mit Gas von einigen $^1/_{1000}$ mm Hg Druck gefüllten Raume *IR* durch Elektronenstoß erzeugt. Es wurden Elektronen von 30 bis 60 Volt Geschwindigkeit benutzt. Die Ionen entstanden in einem praktisch feldfreien Raume und wurden nur durch Diffusion und durch den Durchgriff des zwischen B_1 und B_2 liegenden elektrischen Feldes zum Durchtritt durch die Blende B_1 veranlaßt.

Zwischen B_1 und B_2 wurden die Ionen beschleunigt, und zwar war das Beschleunigungspotential immer größer als das Beschleunigungspotential der Elektronen, damit der Durchtritt von Elektronen in den

Meßraum auf alle Fälle verhindert wurde. Die Blende B_2 bestand aus einem 1 cm langen Kanal von 1 mm Durchmesser, der dazu diente, einen erheblichen Druckunterschied zwischen dem Meßraum und dem Ionisierungsraum aufrechtzuerhalten. Um einen möglichst großen Druckunterschied zu erzielen, wurde das Gas in IR eingeleitet und durch eine zwischen B_1 und B_2 liegende Pumpe abgesaugt. Nach dem Austritt aus B_2 traten die Ionen noch durch eine Blende B_3. Zwischen diesen beiden Blenden konnte ebenfalls ein elektrisches Feld angelegt werden. Dies war nötig, um auch Ionen von weniger als 40 bzw. 70 Volt Energie zu erhalten, denn wie schon oben erwähnt, wurden die Ionen zwischen B_1 und B_2 mindestens auf 40 bis 70 Volt beschleunigt. Wollte man also mit kleinen Energien arbeiten, so wurden die Ionen zwischen B_1 und B_2 bis auf die gewünschte Energie verzögert.

Wir haben mit Ionenströmen bis herunter zu 6 Volt Energie gearbeitet. Bei 10^{-3} Amp. Elektronenstrom am Glühdraht erhielt man bei diesen kleinen Energien 10^{-9} Amp. Ionenstrom am Auffänger. Die Hauptschwierigkeit beim Arbeiten mit diesen Strömen kleiner Energie lag an der immer wieder auftretenden Aufladung der Blendenränder, die zwecks Sauberhaltung öfters herausgenommen und neu poliert werden mußten.

Hinter B_3 traten die Ionen in den Meßraum M ein. Dieser bestand aus einem großen Kupfergefäß, welches bei einem Teil der Versuche direkt auf den Flansch einer Hochleistungsöldiffusionspumpe nach Leybold gesetzt war und welchem durch ein besonderes Rohr die zu untersuchenden Gase zugeleitet werden konnten. Auf diese Weise gelang es, im Meßraum außerordentlich kleine Drucke zu erzielen; während im Ionisationsraum ein Druck von mehreren 10^{-3} mm Hg herrschte, war im Meßraum ein Druck von weniger als 10^{-5} mm. Dies war notwendig bei der Untersuchung der Neutralstrahlbildung an Oberflächen, um die Bildung von Neutralstrahlen im Gas auf einen möglichst kleinen Betrag herunterzubringen.

Nach dem Eintritt der Ionen in den Meßraum wurden sie durch ein an dem Kondensator C_1 liegendes elektrisches Feld E_1 um 30^0 abgelenkt. Diese Ablenkung diente dazu, die in den Blendenkanälen erzeugten Neutralteilchen und die Ionen, die durch Stöße Geschwindigkeitsverluste erlitten haben, von der Messung auszuschließen, um so stets mit einem Ionenstrahl von fast homogener Geschwindigkeit und mit wohl definierter Bildung von Neutralstrahlen arbeiten zu können. Die Messung der Teilchen erfolgte entweder auf dem seitlichen Auffänger A oder auf dem in der Mitte befindlichen A'. Dieser letztere war nur dazu da, um die Zentrierung der Blenden und das richtige Arbeiten der Ionenquelle zu kontrollieren und

eventuelle Störungen in der Meßanordnung herauszufinden. In der Anordnung b wurde auf diesen ganz verzichtet. Wir kommen nun zur Besprechung der eigentlichen Meßanordnung. Die

Anordnung a

wurde für Vorversuche und für die Versuche über die Neutralstrahlbildung an Oberflächen benutzt. Nach der Ablenkung durch das Feld im Kondensator C_1 passierte der Ionenstrahl ein Blendenrohr R, welches an einem Schliffe S befestigt war und welches nach Belieben in den Strahlengang hinein- oder herausgedreht werden konnte. Auf die Bedeutung dieses Rohres werden wir später zurückkommen. Hinter dieser Blende befand sich ein zweiter Kondensator C_2, in dem die Ionen noch einmal abgelenkt werden konnten. Sodann traten die Ionen durch B_4 in einen Käfig K ein, in welchem sie auf dem Auffänger A auftraten. Der Käfig K konnte gegenüber dem Auffänger A auf ein beliebiges Potential aufgeladen werden. Dadurch wurde erreicht, daß einmal die Sekundärelektronen auf A wieder zurückgedrängt bzw. von A fortgezogen wurden. Auf diese Weise konnte man die Ausbeute an Sekundärelektronen bestimmen.

Der Kondensator C_2 war dazu da, die Ionen aus dem Strahlengang auszuschalten und auf diese Weise nur die auf der Strecke zwischen dem Kondensator C_1 und C_2 gebildeten Neutralstrahlen durch ihre auf A ausgelösten Sekundärelektronen nachzuweisen.

Eine Messung ging nun folgendermaßen vor: Zunächst wurde der Ionenstrahl auf dem mittleren Auffänger registriert. Dann wurde die Spannung an C_1 so lange gesteigert, bis auf dem seitlichen Auffänger ebenfalls eine Ionenintensität nachgewiesen werden konnte, und zwar wurde der Kondensator immer so eingestellt, daß auf dem seitlichen Auffänger bei konstantem Primärstrom eine maximale Ionenintensität auftritt. Dabei war R herausgedreht und die Platten des Kondensators C_2 mit dem Gehäuse verbunden. Der Käfig K war gegenüber dem Auffänger so stark negativ aufgeladen, daß Elektronenemission verhindert und nur die reine Ionenintensität gemessen wurde. Es wurde nun jedesmal kontrolliert, ob der Ionenstrahl genügend scharf war, d. h. ob die Ionenintensität bei einer genügend kleinen Änderung des Feldes am Kondensator C_1 praktisch verschwindet, also z. B. keine reflektierten Ionen auf den Auffänger gelangten.

Nach der Ionenintensität wurde die relative Neutralstrahlintensität gemessen. Zu diesem Zweck wurde an C_2 ein so starkes Feld gelegt, daß bei negativem K die Intensität an A praktisch verschwand. Dann wurde K

positiv gemacht. Die an A nunmehr erhaltene Intensität rührt von den Sekundärelektronen her, die von den zwischen C_1 und C_2 entstandenen Neutralteilchen auf A ausgelöst werden. Diese Intensität gibt bei konstanter Geschwindigkeit der Neutralteilchen ein Maß ab für ihre relative Intensität. Bei verschiedenen Geschwindigkeiten kann man aber die so erhaltenen Werte nicht als Maß für die Neutralstrahlintensität ansehen, da die Zahl der pro Neutralteilchen ausgelösten Elektronen (Elektronenauslösekoeffizient k' der Neutralstrahlen) in noch unbekannter Weise von der Geschwindigkeit der Neutralteilchen abhängt.

Mit dieser Anordnung konnte man nun den Elektronenauslösekoeffizienten k der Ionen bestimmen, wenn man nur bei genügend tiefen Drucken arbeitete. Man hatte auf maximale Ionenintensität einzustellen und einmal mit negativ und einmal mit positiv aufgeladenem Käfig zu messen. Das Verhältnis $(i_+ - i_-)/i_-$ ergibt k. Eine eventuell noch vorhandene Elektronenemission durch Neutralteilchen wurde von den gemessenen Werten abgezogen.

Diese Anordnung war zu Messungen unterhalb 80 Volt aber nicht mehr geeignet, um schwache Intensitätsunterschiede nachzuweisen. Dies hatte zwei Gründe: Einmal kam von den Seiten eine geringe, aber doch noch merkliche Streuung auf den Auffänger A. Deshalb war es notwendig, den ganzen Weg des Ionenstrahls möglichst gut abzuschirmen. Ferner beeinflußte ebenfalls bei kleinen Geschwindigkeiten das Feld zwischen Käfig und Gehäuse den Ionenstrahl, und wenn es nicht ganz symmetrisch war, wurde der Ionenstrahl abgelenkt. Um dies zu vermeiden, wurde unmittelbar vor den Käfig noch eine Blende, die dauernd auf dem Potential des Meßraumes lag, eingeschaltet (siehe Anordnung b).

Bei Geschwindigkeiten von 100 Volt an aufwärts ließ sich aber mit der Anordnung a befriedigend messen. Und es wurden mit ihr zunächst diejenigen Versuche gemacht, die die Frage nach der Neutralstrahlbildung an Oberflächen klären sollten, da es für diese Versuche wünschenswert war, mit möglichst wenig Blenden zu arbeiten. Zum Zwecke dieser Bestimmung wurden die beschriebenen Messungen einmal ohne und einmal mit eingeschalteter Blende R vorgenommen. Für die Umladungsversuche und für die Versuche zur Bestimmung des Elektronenauslösekoeffizienten wurde die

Anordnung b

benutzt, die sich von a dadurch unterschied, daß gleich nachdem die Ionen am Kondensator C_1 abgelenkt waren, sie sofort wieder in einen metallisch

völlig abgeschützten Raum eintraten, wodurch das Mitmessen gestreuter Teilchen praktisch verhindert wurde. Hinter C_1 traten die Ionen durch die Blende B_4 und trafen auf den Auffänger A_0 auf, mit dem die Anfangs-Ionenintensität I_0, die überhaupt in den Meßraum eintrat, jeweils festgestellt wurde. Dieser Auffänger konnte aus dem Strahlengang herausgedreht werden, um so den Ionen den weiteren Eintritt in die Apparatur freizugeben.

Diese traten dann durch eine zweite Blende B_5 in einen Raum, der von einem zylindrischen Kupferdrahtnetz D umgeben war. Dieses Netz war seinerseits wieder von einem isolierten Kupferzylinder Z umgeben, der mit dem Elektrometer verbunden werden konnte. Zwischen D und Z konnten beliebige Felder angelegt werden.

Der Sinn dieser Anordnung war der folgende: Trat ein Ionenstrahl hindurch, so wurden innerhalb des Zylinders D durch Umladung im Gase langsame Ionen gebildet; da in diesem Raume kein elektrisches Feld herrscht, gelangen diese durch Diffusion zum Netz und zum Teil durch die Maschen hindurch auf Z. Es muß aber eine relativ kleine Aufladung von Z schon genügen, um die langsamen Ionen am Auftreffen auf Z zu verhindern. Durch das Studium der Aufladung von Z als Funktion der zwischen D und Z liegenden Spannung kann man also die durch Umladung entstandenen langsamen Ionen messen. Durch dieses Verfahren erhält man also ebenfalls ein relatives Maß für die Intensität der Umladung. Aber diese Intensitäten sind auch bei völlig verschiedener Geschwindigkeit der Primärionen miteinander vergleichbar: im Gegensatz zu den Messungen der Sekundäremission der Neutralteilchen (siehe auch S. 60).

Nach Passieren des Drahtnetzraumes traten die Ionen durch die Blende B_6 und B_7 und gelangten dann in den Kondensator C_2, der denselben Zwecken diente wie in der Anordnung a. Aus apparativen Gründen mußte der Kondensator C_2 verhältnismäßig weit zurückgesetzt werden. Die Blende B_8 schließlich verhinderte das Einwirken des an der Blende B_9 liegenden elektrischen Feldes auf den ganzen Ionenstrahl; die Blende B_9 spielt hier dieselbe Rolle wie der Käfig K in der Anordnung a.

Die Messung ging so vor sich, daß zunächst wieder bei möglichst kleinem Druck das Feld E_1 auf maximale Ionenintensität am Auffänger A eingestellt wurde. Dann wurde der Auffänger A_0 hineingedreht und so 1. die anfängliche Ionenintensität I_0 gemessen. Zu dieser Messung ist zu bemerken, daß sie im wesentlichen immer wahre Ionenintensität plus Sekundärintensität ergibt. Für die meisten der hier durchgeführten Messungen war dies ohne Belang, da es nur auf relative Werte bei ein und der-

selben Geschwindigkeit der Ionen ankam. Dies war auch der Grund, daß wir von einer Aufladungsblende vor A_0 abgesehen haben.

Die Anordnung war dann so gewählt, daß die gesamten auf A_0 auftreffenden Ionen auch in den Drahtnetzraum eintraten. Daß im allgemeinen die auf A gemessene Ionenintensität I auch bei verschwindendem Druck erheblich kleiner war als die auf A_0 gemessene, lag an den Blenden B_7 und B_8, die eine erhebliche Ausblendung des Ionenstrahls verursachten. Der hierdurch bedingte Reduktionsfaktor $m = I/I_0$ (bei verschwindendem Druck) war von der Größenordnung 0,1. Er hing besonders bei kleinen Geschwindigkeiten sehr stark von der Einstellung auf maximale Intensität ab; denn während I_0 nur sehr wenig von der Einstellung abhängt, hängt I wegen der engen Blenden B_7 und B_8 und der recht erheblichen Schärfe des Ionenstrahls sehr stark von ihr ab. Es mußte also immer sehr genau auf maximale Einstellung geachtet werden. Die Hauptfehlerquellen der Messung sind auf geringe Änderungen dieser Einstellung zurückzuführen.

Wie oben wurde 2. die wahre Ionenintensität I auf A mit Blende B_9 negativ gemessen. Zur Bestimmung der Auslösekoeffizienten der Ionen wurde sodann auch der Strom mit positiver Blende B_9 gemessen. Die Differenz dieser beiden Werte dividiert durch die Intensität bei negativer Blende ergibt, wie gesagt, den gewünschten Auslösekoeffizienten.

Nach diesen die Ionen betreffenden Messungen auf A_0 und A wurde 3. die durch die Neutralstrahlen verursachte Elektronenemission auf A gemessen. Dies geschah in der schon auf S. 60 beschriebenen Weise. Nur war in der Anordnung **b** bei genügend starkem Feld E_2 die Intensität auf A in der Tat verschwindend klein; es war also keine Streuintensität mehr vorhanden.

Die letzte Messung bestand dann 4. in der Aufnahme der Aufladung von Z als Funktion der Spannung zwischen D und Z. Diese Messung wurde mit isoliert aufgestelltem und aufgeladenem Elektrometer vorgenommen.

Diese Reihe von Messungen (1. bis 4.) wurde nun bei verschiedenen Drucken aufgenommen, um die Absorptionskurven für Ionen und Neutralstrahlen zu bestimmen (und das für verschieden schnelle Primärionen).

Zu der Ausführung der Apparatur ist noch folgendes zu bemerken. Die Apparatur bestand aus Kupfer. Alle Kittungen wurden mit Apiezon, Wachsen und Fetten ausgeführt. Dicht am Ionisationsraum wie am Meßraum befanden sich mit flüssiger Luft gefüllte Ausfriergefäße. Die Druckmessung wurde mit einem Mac Leod und einem Heizdraht-Vakuummeter von Heraeus ausgeführt.

Die Ströme am Auffänger wurden mit einem Hoffmann-Elektrometer von einer Empfindlichkeit $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Millimeter gemessen. Die maximale Stromempfindlichkeit betrug in unserer Anordnung 10^{-15} Amp.

II. Auswertung der Meßergebnisse.

Die in der eben beschriebenen Weise erhaltenen Meßresultate geben für die Ionen direkt die Absolutwerte derjenigen Größen, für die man sich interessiert. Bei den Neutralstrahlen ist das nicht der Fall. Hier erhält man nur Relativwerte (siehe S. **60** und **61**) und man kann erst durch eine rechnerische Auswertung der Versuchsresultate zu den gewünschten Absolutwerten gelangen. Da für die Beurteilung der Endresultate natürlich das Verfahren, nach dem man diese Werte erhalten hat, von Wichtigkeit ist, sei hier kurz darauf eingegangen.

Wir beginnen mit der Bestimmung der Absorption der Ionen im Gas auf dem Wege zum

Auffänger A.

Die wahre Ionenintensität I, die auf A auftrifft, ergibt sich aus

$$I = m I_0 e^{-Qpx}, \tag{1}$$

wobei m der schon auf S. **62** erwähnte, durch die Ausblendung bedingte Reduktionsfaktor ist, I_0 ist die Intensität auf dem Auffänger A_0, Q ist der Wirkungsquerschnitt für die Absorption der Ionen[1]), den man zweckmäßigerweise in zwei Teile unterteilt, nämlich in einen Teil Q_u und einen Teil Q_s: Der erstere rührt nur von der Umladung her, der zweite von der Streuung der Ionen; p bedeutet den Druck und $x = 14{,}3$ cm die Strecke zwischen A und A_0[2]).

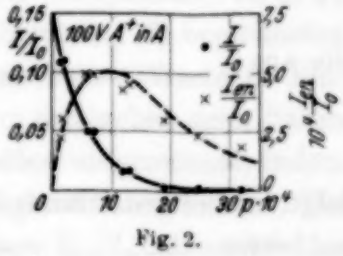


Fig. 2.

Die Zahl der auf A auftreffenden Neutralteilchen errechnet sich dann folgendermaßen. Die auf der Strecke $\mathrm{d}x$ gebildete Neutralstrahlintensität $\mathrm{d}I_n$ kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $\mathrm{d}I_n = (Q_u I - Q' I_n)\, p\, \mathrm{d}x$, wobei für I der Wert (1) einzusetzen ist, und Q' der Absorptionskoeffizient für Neutralstrahlen ist. Q' beruht im wesentlichen auf Streuung, da diese in dem von uns untersuchten Energiebereich die einzige wesentliche Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen ist. Dabei wollen wir nunmehr die ver-

[1]) Pro cm³ Gas, auf 1 mm Hg und gewöhnliche Temperatur bezogen. — [2]) Wir haben eigentlich die x immer statt von A_0 vom Mittelpunkt zwischen B_4 und A_0 gemessen, um den auf der Strecke $B_4 A_0$ (in bezug auf A) absorbierten Ionen, die trotzdem auf A_0 gelangen, Rechnung zu tragen.

einfachte Voraussetzung einführen, daß der Streukoeffizient für Ionen und Neutralstrahlen identisch ist; was sicher nur eine Näherung ist, da ja schon die Ausblendung für Ionen und Neutralstrahlen verschieden ist; denn die Atome entstehen an verschiedenen Stellen des Ionenstrahls. Die bis zum Kondensator C_2 gelangende Neutralstrahlintensität ist dann durch folgende Gleichung gegeben,

$$I_n = m I_0 (e^{-Q_s p x_7} - e^{-Q p x_7}), \tag{2}$$

wobei x_7 der Abstand zwischen A_0 und der Blende B_7 ist. Die bei eingeschaltetem Feld E_2 auf den Auffänger A auftreffende Neutralstrahlintensität ist dann gleich dieser Größe multipliziert mit einer e-Funktion, die noch die Streuung der Neutralstrahlen zwischen B_7 und dem Auffänger A berücksichtigt. Die endgültige Intensität auf dem Auffänger A ist dann mit folgendem Ausdruck gegeben, der wie gesagt, auf der Voraussetzung beruht, daß Q_s gleich Q' ist

$$I_n = m I_0 (e^{-Q_s x p} - e^{-(Q_s x + Q_u x_7) p}). \tag{3}$$

In dieser Gleichung sind nun noch die Werte Q_u und Q_s im einzelnen unbekannt, während ihre Summe $Q_u + Q_s = Q$ aus der Absorption des Ionenstrahls zu entnehmen ist. Aus der Messung der Neutralstrahlintensität auf dem Auffänger A in Abhängigkeit vom Druck kann man aber das Verhältnis zwischen Q_u und Q_s bestimmen. Diese Neutralstrahlintensität zeigt nämlich in Abhängigkeit vom Druck ein Maximum. Aus der Lage (p_m) dieses Maximums kann man durch die Gleichung

$$\frac{x_7}{x}\frac{Q_u}{Q_s} + 1 = e^{Q_u x_7 p_m},$$

die aus

$$\left(\frac{\mathrm{d} I_n}{\mathrm{d} p}\right)_{p = p_m} = 0$$

folgt, bestimmen. Damit hat man alle gewünschten Größen, um die Größe I_n zu bestimmen.

Als Beispiel für eine solche Meßauswertung geben wir in Fig. 2 eine Intensitätskurve für Ionen (ausgezogen) und eine Intensitätskurve für Neutralstrahlen (gestrichelt) wieder, die mit 100 Volt Argonionen in Argon erhalten worden sind. Die Zahlen sind in Tabelle 1 eingetragen.

Es ist klar, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte für Q_u und für Q_s recht ungenau sein können. Insbesondere ist die Lage des Maximums von I_n nicht sehr scharf zu bestimmen. Es wurden daher eine ganze Reihe von Messungen vorgenommen und die Koeffizienten Q_u und Q_s durch Mittel-

wert bestimmt. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der so ermessenen Werte ergab sich dann daraus, daß die erhaltenen Werte für Q_u mit den früher ermittelten Werten für diese Größe bestens übereinstimmten. Ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit der Messung sehen wir darin, daß die auf diese Weise ermittelten Elektronenauslösekoeffizienten für Neutralstrahlen bestimmter Geschwindigkeit angenähert für die verschiedensten Drucke immer die gleichen Werte gab.

Tabelle 1.

$10^4\,p$	I_0	I	I_{en}	I_z	I_n	$10^2\,\frac{I_{en}}{I_n}$
1,5	16 500	1775	3,7		272	1,36
2	16 000	1750	4,8	1340	335	1,44
6	12 000	605	5,9		467	1,26
7	9 000	445	4,4	1700	370	1,19
12	7 750	125	3,3		330	1,00
13	6 000	100	2,7	1570	248	1,09
19	5 000	18	1,5		157	0,95
25	3 750	10	0,9		81,4	1,11
32	1 255	1,6	0,23	440	15	1,53
$m = 0{,}15$	$Q = 126$		$Q_n = 83$		$Q_z = 43$	$k' = 1{,}21 \cdot 10^{-2}$

Die ersten 5 Kolonnen der Tabelle enthalten direkte Meßwerte, den Druck p, die Ionenintensitäten I_0 und I, die von den Neutralstrahlen am Auffänger A verursachte sekundäre Elektronenintensität I_{en} und die noch zu besprechende Ionenintensität I_z auf dem Zylinder Z. Darunter stehen die daraus durch das angegebene Verfahren berechneten Koeffizienten m, Q, Q_u und Q_z. In der sechsten Kolonne sind die nach Gleichung (3) berechneten Werte I_n enthalten. Da die elektrisch direkt gemessenen Werte in Einheiten des Skalenausschlages unseres Elektrometers angegeben sind, haben wir die Neutralstrahlintensität auf dieselben Einheiten umgerechnet, indem wir jedem Neutralteilchen die Elementarladung zugeschrieben haben. Die siebente Kolonne enthält schließlich die Verhältnisse I_{en}/I_n, die nach der Definition des Elektronenauslösekoeffizienten k' für Neutralstrahlen geben. Als Mittelwert dieser Meßreihe ergab sich $k' = 1{,}21 \cdot 10^{-2}$.

Schließlich wollen wir noch kurz die Auswertung der Messungen am

Zylinder Z

besprechen. Die Zahl der innerhalb Z gebildeten langsamen Ionen ergibt sich auf folgende Weise. Aus Gleichung (1), wobei aber jetzt der Faktor m fortgelassen ist, da alle betrachteten Punkte vor den Blenden B_7 und B_8

liegen. Die Gesamtintensität, die auf einer Strecke $x_2 - x_1$ absorbiert wird, ist gleich $I_0 (e^{-Qpx_1} - e^{-Qpx_2})$. Die Intensität der Umladung bzw. die Zahl der durch Umladung auf der Strecke $x_2 - x_1$ gebildeten langsamen Ionen ist $I_0 e^{-Q_s p x_1} (e^{-Q_u p x_1} - e^{-Q_u p x_2})$. Für den Zylinder ist $x_1 = 1{,}5$ und $x_2 = 6{,}5$ cm einzusetzen: Man erhält dann

$$I_z = \alpha I_0 e^{-1{,}5 Q_s p} (e^{-1{,}5 Q_u p} - e^{-6{,}5 Q_u p}) + \sigma. \qquad (4)$$

Dabei ist mit α derjenige Bruchteil der diffundierenden sekundären Ionen bezeichnet, der durch das Drahtnetz auf Z gelangt (Durchlässigkeitsfaktor des Netzes), während σ den sehr kleinen Bruchteil der Gesamtintensität darstellt, der infolge Streuung direkt aus dem Primärstrahl auf den Zylinder Z gestreut wird. Bei nicht zu großen Drucken ist σ sehr klein und $e^{-1{,}5 Q_s p}$ nahezu gleich 1. Dann kann man durch Gleichung (4) α und Q_u direkt aus Meßwerten von I_z berechnen. Wir haben so Werte erhalten, die am besten mit den aus den Messungen mit dem Auffänger ermittelten übereinstimmen. Umgekehrt haben wir in Fig. 3

$$e^{-1{,}5 Q_s p} (e^{-1{,}5 Q_u p} - e^{-6{,}5 Q_u p})$$

direkt als Funktion von p (mit $Q_u = 80$, $Q_s = 50$) berechnet[1]) eingetragen und mit den experimentell gemessenen Werten von I_z/I_0 verglichen. Daraus geht hervor, daß α nahezu gleich 1 war[2]). Wir haben allerdings die Messungen mit dem Zylinder hauptsächlich zur relativen Messung der Umladungshäufigkeit bei verschiedenen Spannungen benutzt. Dies ist möglich, da der Faktor α sicher in weiten Grenzen unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Auf diese Weise konnten wir die Messungen des relativen Umladungsquerschnittes bis auf 6 Volt herunter fortsetzen, wo die Absorptionsmessungen mit dem Auffänger ganz unmöglich waren.

In Fig. 4 ist eine Kurve von I_z als Funktion der Spannung zwischen Z und D für 100 Volt Argonionen in Argon bei $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg Druck wiedergegeben. Bei positiver Aufladung des Zylinders kommen auf Z nur Elektronen, die von der Ionisierung des Gases durch die primären Ionen und

---

[1]) Diese Werte von Q_u und Q_s sind eigentlich durch Messungen mit dem Auff. A bestimmt worden und sind deshalb auf diesen bezogen, da sie von der Abblendung abhängig sind: Wir haben jedoch angenommen, daß die hierdurch bedingten Differenzen nicht groß sind. — [2]) Man kann also mit dieser Anordnung Neutralstrahlen bestimmter Geschwindigkeit herstellen und gleichzeitig ihre Intensität bestimmen. O. Beeck (Ann. d. Phys. **19**, 121, 1934) hat neuerdings eine ähnliche Anordnung beschrieben; er bestimmt aber die Intensität der Neutralstrahlen durch eine Energiemessung an einem Thermoelement. Unsere Methode hat den Vorteil, bis zu kleinsten Geschwindigkeiten wirksam zu sein. *(Anmerkung bei der Korrektur.)*

Neutralteilchen herrühren. Dementsprechend sieht man, daß bei starker positiver Aufladung ein konstanter negativer Strom auf Z gelangte. Daß bei relativ noch hoher positiver Aufladung von Z dieser negative Strom absank, und sogar noch bei positiver Aufladung schon positiv wurde, lag daran, daß auch immer einige schnelle aus dem Primärstrahl herausgestreute Ionen schräg auf den Zylinder Z auftrafen, die von einem kleinen Gegenfelde zwischen D und Z noch nicht beeinflußt wurden [Glied σ in Gleichung (4)].

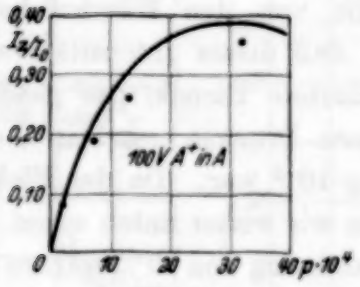


Fig. 3.

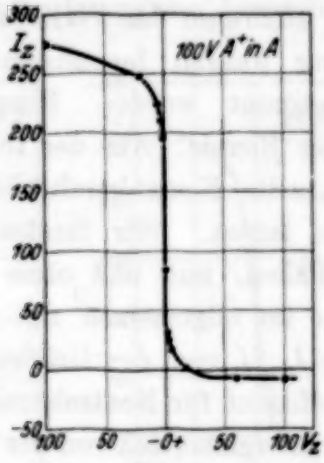


Fig. 4.

Daß dieses schon vor Nullwerden der Spannung einsetzende Ansteigen des Stromes auf die Streuung der Ionen zurückzuführen war, sah man daran, daß dieser Effekt erst bei um so kleineren Spannungen eintrat, je kleiner die Geschwindigkeit der Primärionen war.

Unmittelbar beim Nullwerden der Spannung von Z trat aber dann ein sehr starker positiver Strom auf Z auf, der lediglich von den durch Umladung gebildeten langsamen Ionen herrührte. Die Stromspannungskurve steigt hier sehr steil auf; sie zeigt aber schon bei wenigen Volt unter Null eine starke Krümmung und geht dann in eine schwach geneigte Gerade über. Daß sie auch bei relativ hohen negativen Spannungen zwischen D und Z keinem Grenzwert zustrebt, liegt daran, daß ja ein Teil der langsamen Ionen von dem Drahtnetz D aufgefangen wird. Infolge des Durchgriffes des Feldes zwischen Z und D durch die Maschen von D werden mit wachsender Spannung immer mehr Ionen auf Z und nicht auf D gelangen. Daher steigt also der positive Strom mit wachsender Spannung immer weiter an. Als Meßwert für die Zahl der Ionen wurde nun derjenige Wert genommen, den man erhielt, wenn man an den oberen Ast der Aufladungskurve eine Tangente legt und den Schnittpunkt dieser Tangente mit der Nullachse der Spannung bestimmt.

III. Versuchsresultate.

Wir wollen nunmehr die Resultate im einzelnen besprechen und beginnen mit den Untersuchungen über

a) die Umladung von Ionen an Metalloberflächen. Zu diesen Versuchen wurde die Anordnung a benutzt; es wurde mit Argonionen und Wasserstoffmolekülionen gearbeitet in einem Energiebereich von 100 bis 600 Volt. Es wurde jedesmal so verfahren, daß bei möglichst kleinem Druck im Meßraum das Verhältnis der Sekundärelektronen von Neutralteilchen zur wahren Ionenintensität in der auf S. 60 beschriebenen Weise bestimmt wurde. Einmal ohne Blende und sodann mit eingeschalteter Blende. Aus der Differenz dieser beiden Größen müßte sich eine eventuelle Neutralstrahlbildung, die von den Wänden herrührte, bestimmen lassen. Wir fanden aber, daß dieses Intensitätsverhältnis in allen Fällen, mit und ohne eingeschaltete Blende, das gleiche war. Wir haben im allgemeinen mit so kleinen Drucken gearbeitet, daß das Verhältnis I_{en}/I von der Größenordnung 10^{-5} war. Da der Elektronenauslösekoeffizient für Neutralstrahlen, wie wir weiter unten sehen werden, in diesem Energiebereich von der Größenordnung von 10% war, so ergaben sich für das Verhältnis Neutralstrahlen zu Ionen im allgemeinen Werte von der Größenordnung 10^{-4}. Infolge des geringen Druckes hätte sich also schon eine sehr geringe, von den Wänden herrührende Intensität von Neutralstrahlen nachweisen lassen. Dabei war die Anordnung der Blende R so gewählt, daß ein erheblicher Teil des Ionenstrahles (sicher mehrere Prozent) schräg auf die inneren Wände des Blendenrohres R auftraf, etwa mit einem Winkel zwischen 0 und 1/20. Wir haben dann die Form der Blende noch abgeändert. Wir haben mit röhrenförmigen und auch mit spaltförmigen Blenden gearbeitet, bei denen die Wand gegen den Ionenstrahl gerade so viel geneigt war, daß eine Streustrahlung hätte auf den Auffänger kommen müssen. Trotzdem war auch dann weder bei Argon noch bei Wasserstoff irgendein Effekt zu merken. Als Blendenmaterial wurde immer Kupfer gewählt, welches auf das sorgfältigste gesäubert und poliert war. Wir können aus diesen Versuchen natürlich nicht schließen, daß überhaupt keine Neutralstrahlbildung an den Wänden vor sich geht. Wir müssen aber doch feststellen, daß im allgemeinen die Neutralstrahlbildung im Gas auch bei den geringsten Drucken die Effekte, die von den Wänden herrühren, bei weitem übertrifft.

Wir wenden uns nun den Umladungseffekten in Gasen zu und wollen zunächst diejenigen Messungen besprechen, die der

b) Bestimmung des Umladequerschnittes in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der primären Ionen dienen.

Diese Versuche wurden besonders genau mit Argonionen in Argon ausgeführt, und zwar wurden bei verschiedenen Primärgeschwindigkeiten und bei jeder Geschwindigkeit bei verschiedenem Druck Gegenspannungskurven am Zylinder Z aufgenommen, von denen wir drei bei 200 Volt (ausgezogene Kurve), 50 Volt und 6 Volt in Fig. 5 a, b, c wiedergeben. Vergleicht man nun die Zahl der auf Z gelangten langsamen Ionen bei ein und

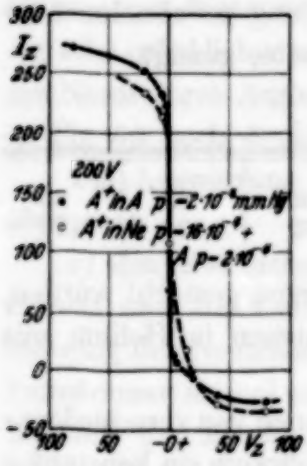


Fig. 5a.

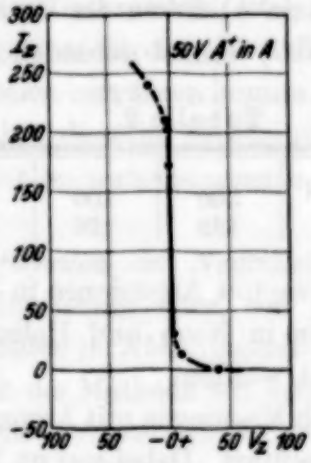


Fig. 5b.

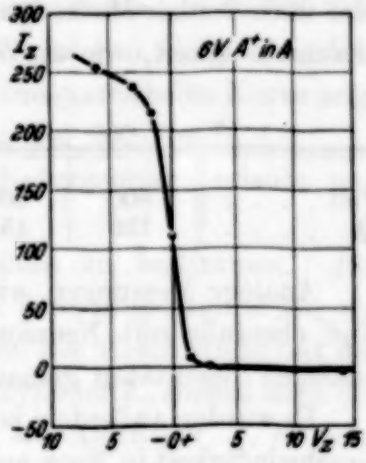


Fig. 5c.

demselben Druck aber bei verschiedenen Primärgeschwindigkeiten miteinander, so ergaben sich für das Verhältnis I_z (Zahl der auf Z gelangten langsamen Ionen) zur Anfangsintensität I_0 der Primärionen, die in Fig. 6 wiedergegebenen Werte. Man sieht, daß die relative Zahl der langsamen Ionen also von der Geschwindigkeit der primären Ionen praktisch unabhängig war bis herunter zu 6 Volt. Das war die kleinste Geschwindigkeit, bei der wir noch genügend Intensitäten hatten. Wir haben eine ganze Reihe solcher Kurven bei verschiedenen Drucken aufgenommen. Dabei zeigten sich bei den kleinsten Geschwindigkeiten manchmal Abweichungen von dem entsprechenden Wert bei hohen Geschwindigkeiten. Aber diese Abweichungen waren völlig unregelmäßig nach oben und nach unten. Sie rühren sicher daher, daß bei kleinsten Geschwindigkeiten einmal die erhaltene Intensität recht gering war und sodann die Bahn des Ionenstrahles durch Aufladungen an den Gefäßwänden bei kleinen Geschwindigkeiten sehr leicht beeinflußt wurde.

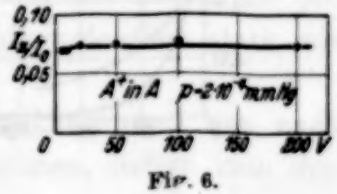


Fig. 6.

Dieses Resultat wird durch die Bestimmung des Absorptionswirkungsquerschnittes der Ionen (siehe S. 68ff.) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit gestützt. Dieser zeigte (siehe Tabelle 2) keine wesentliche Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Da weiter aus der Betrachtung der Druckkurven der Neutralstrahlintensität (siehe S. 64) folgte, daß das Verhältnis des Umladungsquerschnittes zum Streuungsquerschnitt auch unabhängig von der Primärgeschwindigkeit war, kann man auch aus diesen Messungen schließen, daß der Umladungsquerschnitt der Ionen nicht wesentlich von der Geschwindigkeit abhängt. Es hat sich also nach beiden Methoden kein Absinken der Umladung bei abnehmender Geschwindigkeit, wie es Wolf[1]) einmal gefunden hatte, gezeigt.

Tabelle 2.

Volt	600	400	200	100	50	30	25
Q	126	131	133	126	132	132	127

Analoge Messungen, wie sie mit Argonionen in Argon gemacht wurden, sind ebenfalls mit Neonionen in Neon und Heliumionen in Helium mit analogen Resultaten gemacht worden.

Es wurden außerdem noch Messungen mit Argonionen von verschiedener Geschwindigkeit in Neon ausgeführt. Dabei war im Meßraum ein konstanter

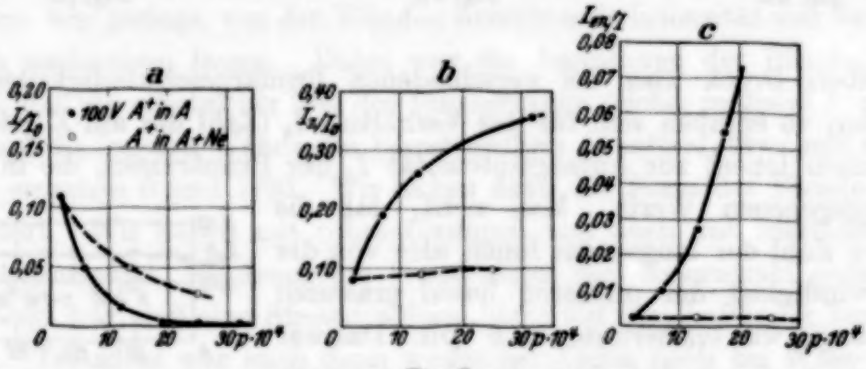


Fig. 7.

kleiner Argondruck (1 bis $2 \cdot 10^{-4}$) vorhanden, während der Neondruck von 0 bis $40 \cdot 10^{-4}$ variiert wurde. Wir geben als Beispiel von diesen Messungen die Kurven in Fig. 7 a, b, c. Daraus sieht man zunächst (a), daß die Gesamtabsorption von Argonionen in Neon beträchtlich kleiner als in Argon bei demselben Druck, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen ist[2]); ferner (b), daß die Umladung von Argonionen im Neon,

[1]) F. Wolf, ZS. f. Phys. **74**, 575, 1932. — [2]) H. Kallmann u. B. Rosen, ebenda **61**, 61, 1930; **64**, 806, 1930.

wenn sie überhaupt stattfindet, eine sehr seltene ist; schließlich (c), daß die Absorption durch Streuung in Neon von Argonionen und Atomen praktisch denselben Wert hat[1]).

Aus den Kurven von Fig. 4 und Fig. 5 lassen sich ferner auch Schlüsse über die Ionisation durch Ionenstoß ziehen. So ergibt es sich z. B. aus deren Vergleich, daß eine Ionisation von Argon durch Argonionenstoß erst oberhalb 50 Volt einsetzt. Dem entspricht es, daß die Kurve bei 100 Volt einen deutlichen negativen Strom zeigt, während die Kurven bei 50 Volt noch keinen negativen Strom zeigen[2]). In diesem Zusammenhang waren auch die Kurven von Argon in Neon interessant. Hier zeigte sich schon bei 100 Volt ein sehr erheblicher negativer Strom, der sicher nur von einer Ionisation des Neons durch Argonionen herrühren konnte. Die gestrichelte Kurve zeigt in Fig. 5a noch deutlicher dieselbe Erscheinung bei 200 Volt[3]).

Die Auswertung der so aufgenommenen Meßergebnisse erlaubt nun aber auch

c) den Auslösekoeffizienten der Neutralstrahlen zu bestimmen. Bestimmt man die Umlademessung, oder, was ja dem proportional ist, die Messung der Neutralstrahlen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärionen einmal nach der Methode mit dem Zylinder Z, einmal nach der Methode der Messung der Sekundärelektronen am Auffänger A, so sieht man, daß die beiden ersteren Methoden relative Intensitäten unabhängig von der Primärgeschwindigkeit geben, daß aber die Messung nach der letzteren Methode ein sehr starkes Absinken der relativen Neutralstrahlintensitäten, also der I_{en}/I_0-Werte mit abnehmender Geschwindigkeit der Primärionen gaben. Das Absinken dieser Intensitäten kann nun offenbar nur so gedeutet werden, daß die Zahl der Sekundärelektronen, die pro auftretendes Neutralteilchen ausgelöst werden, außerordentlich stark mit der Geschwindigkeit abnimmt.

Den Auslösekoeffizienten für Neutralstrahlen kann man nun nach dem auf S. 63ff. beschriebenen Verfahren bestimmen, indem man den

---

[1]) Das kann als ein indirekter Beweis für die S. 64 eingeführte Voraussetzung angesehen werden, daß die Streukoeffizienten Q_s und Q' für Ionen und Atome im eigenen Gase denselben Wert haben. — [2]) Die Ionisation könnte allerdings, wie schon erwähnt (S. 67), auch auf die gleichzeitig mit den Ionen wirkenden Atome zurückgeführt werden; aus der Beobachtung der Druckabhängigkeit des Effektes kann man aber folgern, daß die Rolle der Atome dabei, im Vergleich mit der der Ionen, eine untergeordnete sein muß. — [3]) C. J. Brasefield (Phys. Rev. **43**, 785, 1933) hat gefunden, daß Edelgase Ar, Ne und He nur durch ihre respektiven Atome (bei Geschwindigkeiten oberhalb 100 Volt) ionisiert werden. Aus unseren Versuchen folgt, daß so ein selektiver Effekt bei Ionen nicht vorhanden ist.

Sekundärelektronenstrom I_{en} dividiert durch den errechneten wahren Neutralstrahlenstrom (siehe S. 65, und Tabelle 1). Die Ergebnisse sind in Fig. 8 wiedergegeben, wo die reziproken Elektronenauslösekoeffizienten für die Atome Argon, Neon und Helium von den verschiedenen Geschwindigkeiten (ausgezogene Kurven) in logarithmischer Skale, neben den nochmals zu besprechenden Werten der Auslösekoeffizienten für Ionen, eingetragen sind.

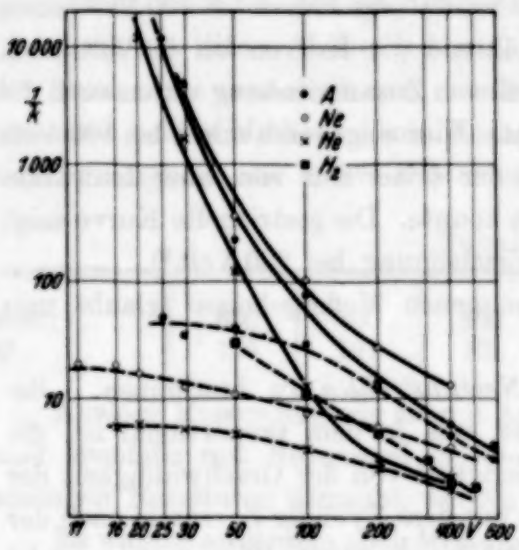


Fig. 8.

Die Zahlenwerte von k' findet man auch direkt in Tabelle 3 gesammelt Während sie bei Geschwindigkeiten von einigen 100 Volt von der Größenordnung von 10 % sind, werden sie bei kleinen Geschwindigkeiten unmeßbar klein. Die äußersten Werte, die wir noch messen konnten, waren von der Größenordnung 10^{-4}. Wir können nicht sagen, daß die Auslösung von Sekundärelektronen unter einer gewissen Spannung überhaupt nicht mehr vor sich ging, so daß diese als bestimmte Grenzspannung für die Elektronenauslösung zu definieren sei. Man hat eher den Eindruck, daß auch noch bei kleineren Energien eine Sekundärelektronenauslösung stattfinden würde, nur mit entsprechend weiter stark verminderter Intensität.

Tabelle 3 ($10^2 k'$, für Neutralstrahlen).

V	600	400	200	100	50	30	25	20
Ar	23,2	17,0	7,0	1,3	0,4	0,02	0,008	
Ne		7,3	3,6	1,0	0,3	0,02		
He		43,5	39,3	8,1	0,8	0,06		0,008

Es geht ganz deutlich aus den Messungen hervor, daß der Auslösekoeffizient für die verschiedenen Atomarten verschieden war; so hat Helium sicher einen merklich größeren Auslösekoeffizienten als Argon und Neon (vermutlich wegen seiner kleineren Maße: siehe die theoretische Arbeit), während diese nahezu den gleichen Auslösekoeffizienten haben.

Zur Genauigkeit der Bestimmung des Auslösekoeffizienten für Neutralstrahlen ist noch zu bemerken; sie ist sicherlich nicht so genau, besonders bei kleinen Geschwindigkeiten wegen der dort auftretenden geringen Inten-

sitäten, wie die im nächsten Abschnitt beschriebene Bestimmung für die Ionen. Wir glauben aber, daß, obwohl die Zahl der auftreffenden Neutralstrahlen nicht aus einer direkten Messung entnommen ist, sondern erst aus dem Absorptionskoeffizienten oder aus einer Messung an dem Zylinder Z errechnet ist, die Genauigkeit relativ groß ist. Man konnte nämlich die durch Rechnung bestimmte Zahl der auftreffenden Neutralteilchen ziemlich genau zwischen zwei Werte einschließen. Sie ist nämlich sicher kleiner als die Zahl der sämtlichen im Gas absorbierten Ionen und sie ist sicherlich, wenigstens bei nicht zu hohem Druck, größer als die Zahl der auf Z gelangten langsamen Ionen. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind alle nach dem Verfahren auf S. 63ff. berechnet worden. Lediglich die Messungen von Neon sind noch mit einer relativ großen Ungenauigkeit behaftet. Da hier nur eine Versuchsreihe vorliegt, konnte die Auswertung (siehe S. 64) der Absorptionskurven nur schätzungsweise erfolgen.

Die früheren Messungen[1]) über langsame Neutralstrahlen von 30 bis 50 Volt hatten bei einer groben Schätzung des Auslösekoeffizienten kein Absinken bei kleinen Geschwindigkeiten ergeben. Bei diesen Messungen wurde aber eine für diese Zwecke eigentlich nicht bestimmte Anordnung benutzt. Es ist zu vermuten, daß die Effekte bei kleinen Geschwindigkeiten von Streuungen vorgetäuscht werden.

Schließlich ist noch über die benutzten Oberflächen folgendes zu sagen. Benutzt wurden Kupfer- und Messingoberflächen, die nicht besonders entgast waren. Bei den Werten, die in der Tabelle angegeben sind, waren die Oberflächen poliert und sauber geschabt. Auf diese Weise ließen sich immer wohl definierte reproduzierbare Werte für die Auslösekoeffizienten erhalten.

Zum Zwecke des Vergleichs mit den so erhaltenen Auslösekoeffizienten der Atome hat man auch noch

d) den Auslösekoeffizienten von Ionen bestimmt. Dies geschah nach der auf S. 61 und 59 beschriebenen Methode und zwar an denselben Oberflächen, wie bei den Messungen der Neutralstrahlen. Gemessen wurde mit Wasserstoff, Helium-, Neon- und Argonionen. Die Resultate waren immer, wenn nur der Auffänger sauber bearbeitet und im Vakuum einige Stunden geblieben war, sehr gut reproduzierbar. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergaben sich für die verschiedenen benutzten Oberflächen und für eine bestimmte Ionenart und Geschwindigkeit gleiche Auslösekoeffizienten. Wir haben die erhaltenen Werte in Fig. 8 (gestrichelte Kurven) eingetragen

[1]) H. Kallmann, W. Lasareff u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **76**, 213, 1932.

und in der Tabelle 4 wiedergegeben. Diese Werte zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Werten der Atome kein merkliches Absinken bei den kleinsten Geschwindigkeiten, im Gegenteil scheinen sie bei kleinen Geschwindigkeiten eher einem Grenzwert zuzustreben. Dieser Grenzwert scheint um so größer zu sein, je größer die Ionisierungsspannung des benutzten Ions ist. Die Werte bei hohen Energien hingegen scheinen im wesentlichen wieder von der Masse der Ionen abzuhängen. In dieser Hinsicht besonders interessant scheint der Vergleich der H_2^+-Werte mit den anderen (siehe Kurven und nähere Diskussion hierüber im theoretischen Teil).

Tabelle 4 ($10^2\,k$, für Ionen).

V	600	500	400	300	200	100	50	30	25	20	16	11	6
H_2 . . .		55	51	36	19	8,5	3,3						
Ar . . .	31		20		8	3,3	2,5	2,9	2				
Ne . . .			25		17	13	9	8		6	5,2	5,1	
He . . .			57		38	26	20	18		16,3	17,2		16,6

Die von uns erhaltenen Werte für die Auslösekoeffizienten stimmen im wesentlichen, soweit Messungen schon vorliegen, mit den Messungen anderer Autoren überein. Oliphant[1]) fand für Heliumionen an Molybdänoberflächen, wenn diese kalt waren, unterhalb 100 Volt einen konstanten Auslösekoeffizienten von nahezu 30%; bei heißen Molybdänoberflächen einen Wert von 17%, wo bei kleinsten Geschwindigkeiten wieder ein Absinken vorhanden zu sein schien. Wir finden demgegenüber bei Kupfer einen Wert von 15 bis 20%, der allerdings unterhalb 100 Volt noch nicht völlig konstant ist.

Mit Neon hat Penning[2]) bei Ionengeschwindigkeiten von 1000 bis 7 Volt herunter gemessen. Seine Werte liegen etwas tiefer als die unseren, sie sind aber unter verschiedenen Bedingungen (z. B. teilweise bei streifender statt bei senkrechter Inzidenz) erhalten, und außerdem ist ihre Genauigkeit, insbesondere bei kleinen Geschwindigkeiten, nicht sehr groß. Aus diesen Messungen tritt hervor, daß der Auslösekoeffizient auch bei den kleinsten Geschwindigkeiten endlich bleibt. Die Neigung, von der Geschwindigkeit unabhängig zu werden, wenn diese unter eine gewisse Grenze sinkt, die aus unseren Kurven deutlich zu ersehen ist und die für die theoretische Deutung wesentliche Bedeutung hat, läßt sich durch die Penningschen Versuche nicht feststellen.

[1]) M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 373, 1930. — [2]) F. M. Penning, Proc. Amsterdam **31**, 14, 1928; **33**, 841, 1930; Physica **8**, 13, 1928.

Diese Arbeit ist im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, in Berlin-Dahlem, ausgeführt worden.

Der Verfasser möchte nicht unterlassen, dem Institutsdirektor, Geheimrat F. Haber, für die Gewährung der Arbeitsmöglichkeit seinen besten Dank auszusprechen. Außerdem sei auch an dieser Stelle Herrn Dr. H. Kallmann für die wertvolle Unterstützung und das stetige fördernde Interesse, Herrn Dr. B. Rosen für Diskussionen und Ratschläge herzlichst gedankt.

Die Möglichkeit seines Aufenthaltes in Berlin verdankt der Verfasser einem Stipendium der R. Accademia d'Italia.

Zusatz bei der Korrektur. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) findet C. J. Brasefield, daß der Elektronenauslösekoeffizient von Argonatomen zwischen 180 und 30 Volt von 3,5 bis 6,5% mit abnehmender Geschwindigkeit ansteigt, während der Auslösekoeffizient von Ionen bei denselben Geschwindigkeiten dem von Atomen gegenüber zu vernachlässigen ist.

Die Anordnung von Brasefield unterscheidet sich von der unsrigen in einem wesentlichen Punkt, indem die Ionen nicht, wie bei uns, nach der Beschleunigung abgelenkt werden; der (einzige) Auffänger befindet sich direkt dem Entladungsraum und dem Ionenkanal gegenüber. Dementsprechend werden auf ihn in unbestimmbarer Menge außer den eigentlich in Frage kommenden Ionen und Neutralstrahlen fallen: 1. Neutralstrahlen aus dem Entladungsraum; 2. Lichtstrahlen aus der Hauptentladung selbst bzw. aus einer im Ionenkanal zwischen den Beschleunigungsblenden stattfindenden Entladung.

Wir glauben, daß die Fehlerquelle 2., die also den Elektronenstrom am Auffänger auf einen lichtelektrischen Effekt zurückführt, bei diesen Messungen eine wichtige Rolle gespielt haben muß: dadurch kann man die beobachtete Abhängigkeit des Elektronenstromes von der Spannung erklären, insofern die Leuchtintensität der Entladung im Blendenkanal mit der Spannung anwachsen muß.

Wir müssen noch hervorheben, daß die der Auswertung der Auslösekoeffizienten zugrunde liegende Berechnung der absoluten Neutralstrahlenintensität nicht wie bei uns, auf direkt in der Meßapparatur ausgeführten Messungen der Wirkungsquerschnitte, sondern auf den von F. Wolf[2]) angegebenen Werten des Umladungsquerschnitts beruht.

---

[1]) C. J. Brasefield, Phys. Rev. **44**, 1002, 1933. — [2]) F. Wolf, ZS. f. Phys. **74**, 585, 1932.

Die *K*-Reihe der Elemente Aluminium und Magnesium.

Von **Harald Karlsson** und **Manne Siegbahn** in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1934.)

Die *K*-Spektren von Al und Mg werden mit Hilfe eines lichtstarken Hochvakuumspektrometers mit gebogenem Kristall registriert. Der Unterschied der Spektren der Elemente in metallischem Zustand und als nicht-leitende Oxyde wird untersucht. In Zusammenhang damit ergibt sich eine Deutung der β^{III}- und β^{IV}-Linien. Neue Satelliten in der *K*-α-Gruppe wurden gefunden.

In Zusammenhang mit einer Untersuchung von Siegbahn und Magnusson[1]) über die *L*-Reihe der niedrigsten Elemente schien es wünschenswert, die *K*-Reihe einiger dieser Elemente nochmals zu untersuchen, um nachzusehen, ob die in der *L*-Reihe gefundenen charakteristischen Unterschiede zwischen Leitern und Nichtleitern auch bei den entsprechenden Übergängen in der *K*-Reihe zum Ausdruck kommen. Wie die im folgenden dargelegten Ergebnisse zeigen, ist dies der Fall. Gleichzeitig wurden auch einige neue Tatsachen bei den *K*-Reihen der ganannten Elemente gefunden, die wir hier besprechen werden.

Versuchsanordnung. Das für die Untersuchung benutzte Spektrometer war nach dem Prinzip[2]) der gebogenen Kristalle gebaut und für Hoch-

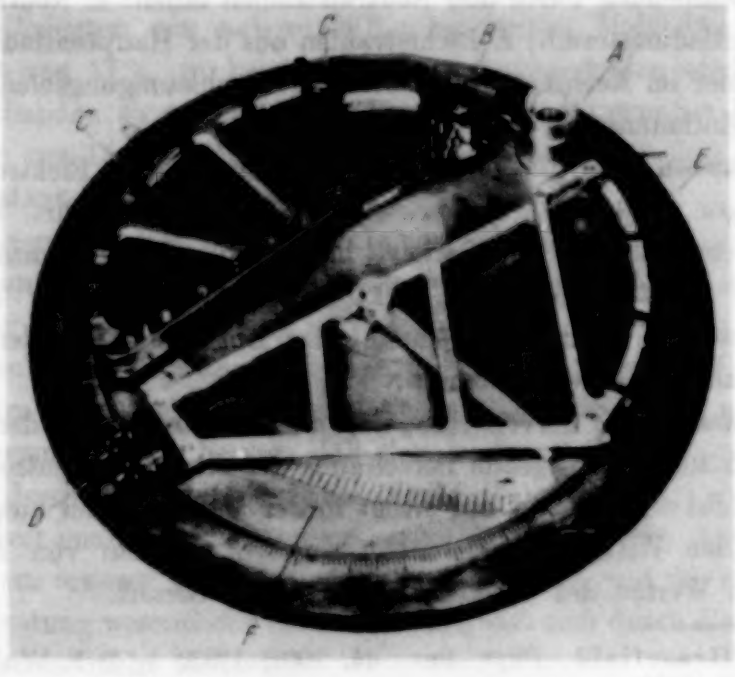


Fig. 1a. Röntgenspektrometer mit gebogenem Kristall.

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, Nature **132**, 750, 895, 1933; ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934. — [2]) H. H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931.

vakuum eingerichtet. Das Spektrometergehäuse war aus einer neuen Chromeisenlegierung (von der Firma G. Ahréns Mek. Verkstad, Stockholm) gegossen. Die Dichtung zwischen der ebenen Bodenplatte und der darüber gestellten Vakuumglocke wurde ohne Fett erzielt.

Die Anordnung der verschiedenen Spektrometerteile ist, wie aus Fig. 1a zu ersehen, sehr einfach. Das Röntgenrohr wird mit seinem Antikathodenende (A) im Boden festgeschraubt. Eine an dem aufragenden Rohrende angebrachte drehbare zylindrische Hülse mit einem Loch für die Strahlung bestimmt Richtung und Größe des austretenden Strahlenkegels.

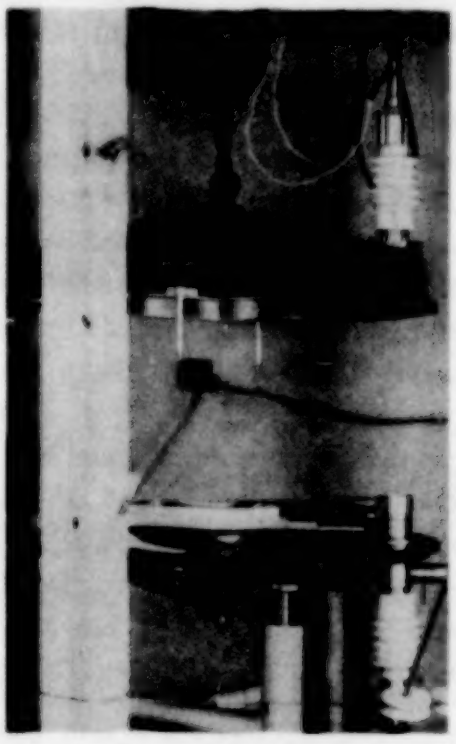


Fig. 1b. Röntgenspektrometer mit gebogenem Kristall.

Der gebogene Kristall (Gips, Kalkspat, Quarz, Glimmer) ist in einem besonderen Halter (B) aus Stahl zum gewünschten Krümmungsradius, 500 mm, eingespannt. Dieser Kristallhalter wird seinerseits justierbar auf einen Ausläufer der Plattenhalter (C) aufgesetzt. Der Plattenhalter, dessen äußere zylindrische Fläche mit einem Radius von 250 mm genau geschliffen ist, ist aus zwei Hälften zusammengesetzt, zwischen denen die Strahlung freien Weg findet. Die Kassette hat unten drei Stahlkugeln als Füße, von denen sich einer genau unter der Mitte des Kristalles befindet, während der zweite an einer Stelle gerade unter der Ebene für den gebogenen Film angeordnet ist. Mit diesen beiden Kugeln als Steuerorganen kann der Film- und Kristallhalter sich in der im Boden ausgedrehten Spur in einem Kreis bewegen, an dem zugleich der Brennfleck des Röntgenrohres liegt.

Die zweite Kassette (Fig. 1a, D, E) ist in analoger Weise angeordnet, ist aber für größere Einfallswinkel berechnet. Die erste Kassette umfaßt das Gebiet 16^0 bis 60^0, die zweite etwa 55 bis 87^0. Bei den Aufnahmen wird entweder die eine oder die andere herausgenommen.

Bei Aufnahmen mit der ersten Kassette, die ja für die meisten Zwecke ausreicht und in der hier zu besprechenden Untersuchung allein benutzt wurde, ist noch eine andere Aufstellung vorgesehen. Um größere Licht-

stärke zu geben und bei fester Anordnung ein größeres Wellenlängengebiet gleichzeitig zu registrieren, kann man die Kassette um eine vertikale Achse durch die Kristallmitte drehen. Dabei wird die in dieser Achse liegende Kugel des Kassettenhalters von einer besonderen Gabel an ihrem Platze festgehalten. Die Drehung des Kassettenhalters ist an einer Kreisteilung (F) abzulesen. In dieser Weise läßt sich z. B. die ganze K-Reihe von Al oder Mg

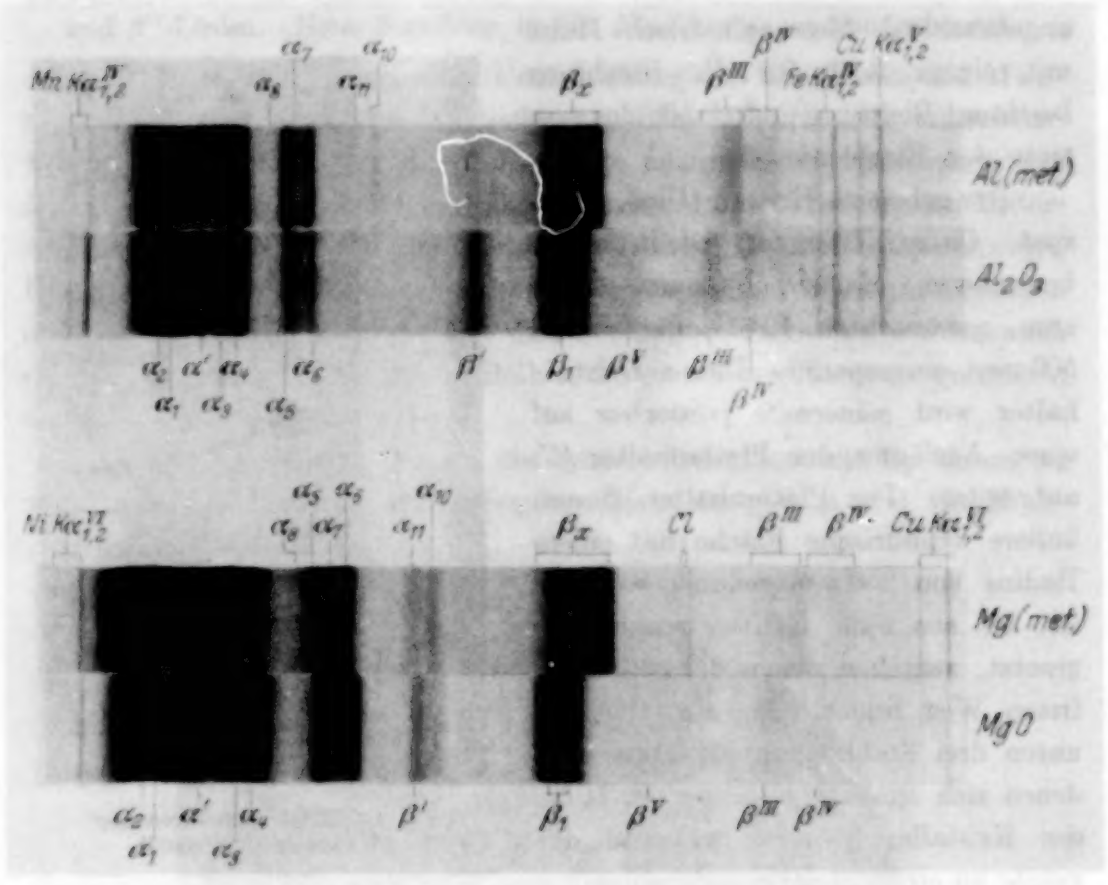


Fig. 2. Die K-Reihe von Al und Mg.

mit feststehender Kassette aufnehmen. Die Lichtstärke erhellt daraus, daß eine gut exponierte Aufnahme dieser Reihen in wenigen Minuten erhalten wird. Mit ebenen Kristallen würde man unter ähnlichen Bedingungen 1 bis 2 Stunden exponieren müssen.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Kassette dicht an der zylindrischen Fläche kleine Ausschnitte hat, die an den exponierten Filmen Referenzmarken für die Spektrogramme geben. Wegen der großen Lichtstärke kann man allerdings sehr leicht bekannte Röntgenlinien als Referenzlinien einführen. Siehe z. B. die Spektrogramme Fig. 2, wo die $K\alpha$-Linien von

Ni, Cu, Fe, Mn in vierter bis sechster Ordnung mit aufgenommen sind. Es ist ferner zu erwähnen, daß an der Kassette selbst eine Kreisteilung (mit Nullpunkt an der Kristallmitte) angebracht ist, mit deren Hilfe man wissen kann, wo der Filmstreifen einzulegen ist. Als Filmmaterial haben wir positive Kinofilme verwandt.

Die Justierung des Spektrometers bezieht sich zunächst auf die richtige Einstellung des Kristallhalters. Das geschieht einfach durch Probeaufnahmen mit schief in die Kassette eingelegten Platten.

Der Kristallhalter hat eine Öffnungsbreite für den Kristall von etwa 10 mm. Da mit zunehmender Öffnung ein Fokussierungsdefekt entsteht, der von dem Einfallswinkel der Strahlung abhängig ist, findet sich an dem Kristallhalter eine radial verschiebbare Schneide, mit deren Hilfe die freie Öffnung, wenn erforderlich, verkleinert werden kann. Praktisch zeigt sich, daß man im allgemeinen mit voller Öffnung arbeiten kann, da die Linien im Vakuumgebiete meistens ziemlich große natürliche Breite haben. Es wäre ja auch möglich, für besondere Fälle, wo größte Linienschärfe und große Lichtstärke erwünscht ist, die Methode der geschliffenen *und* gebogenen Kristalle nach Johansson[1]) zu verwenden.

Für das kurzwellige Vakuumgebiet, wo man bequemer mit einem Vorvakuum im Spektrometer arbeitet, wurde das Röntgenrohr entsprechend verändert und ganz von unten eingeführt (d. h. der an der Vakuumglocke montierte Teil fällt dann weg). Die große Lichtstärke macht diesen Spektrometertypus auch besonders für Arbeiten mit der Sekundärstrahlmethode geeignet, wobei das Röntgenrohr etwa wie die Konstruktion von Alexander und Faessler[2]) ausgeführt wurde.

Ergebnisse. Ein gutes Bild von den Unterschieden der Spektren bei Mg bzw. Al in metallischem Zustande gegenüber den Spektren der nichtleitenden Oxyde gibt Fig. 2. (Diese Spektren sind mit Gipskristall aufgenommen.) Bei Mg und Al bilden die zwei K-Elektronen und die acht L-Elektronen vollständige Elektronenschalen, während die danach folgenden zwei bzw. drei Elektronen Valenzelektronen sind. Bei den elektrisch leitenden Raumgittern von Mg und Al in metallischem Zustand entstehen daher die K-β-Linien beim Übergang eines Leitungselektrons zur K-Schale. Die Aufnahmen zeigen jetzt, daß die betreffenden Linien $K\beta_x$ bzw. $K\beta_1$ charakteristische Unterschiede aufweisen, indem bei den Metallen diese Linien (β_x) breite Bänder sind, die gegen kurze Wellen scharf abbrechen; ferner steigt die Intensität bis zu dieser Grenze

[1]) T. Johansson, ZS. f. Phys. **82**, 507, 1933. — [2]) E. Alexander u. A. Faessler, ebenda **68**, 260, 1931.

kontinuierlich an. Bei den nichtleitenden Oxyden dagegen findet man eine (Doppel-) Linie (β_1) mit symmetrischer Intensitätsverteilung, die gegen längere Wellen verschoben ist. In den Reproduktionen, wo stark exponierte Platten benutzt wurden, um auch die schwächeren Linien hervortreten zu lassen, erscheint die β_1-Linie wegen Überexposition als einfache Linie.

Man trifft also hier in der K-Reihe bei der β-Linie genau dieselben Verhältnisse die eben für die einzige Linie der L-Reihe im ultraweichen Gebiete, bei 250 Å für Mg, bei 170 Å für Al gefunden[1]) wurden. Bezüglich der Deutung sei daher auf diese Arbeiten verwiesen. Der Unterschied ist also nur der, daß das Endniveau hier das K-Niveau ist, während es im vorigen Falle die L_{II}- und L_{III}-Niveaus waren.

Für die Breite der β_x-Linie, welche mit der Energiebreite der Bande für die Leitungselektronen übereinstimmen soll, erhält man aus den Photogrammen etwa die folgenden Werte:

	$\Delta\lambda$	$\Delta\frac{\nu}{R}$	In Volt
12 Mg	61	0,62	$8{,}4 \pm 2$
13 Al	58	0,83	$11{,}3 \pm 2$

Aus den Aufnahmen (Fig. 2), die mit Hilfe der Vergleichslinien (Mn $K\alpha_{1,2}$ vierter Ordnung, Fe $K\alpha_{1,2}$ vierter Ordnung, Cu $K\alpha_{1,2}$ fünfter und sechter Ordnung, Ni $K\alpha_{1,2}$ sechster Ordnung) in richtiger Wellenlängenlage übereinander gestellt sind, ist ferner die relative Verschiebung der verschiedenen Linien bei den reinen Elementen bzw. den Oxyden zu sehen. Die α-Gruppen sind bei den Oxyden wie ersichtlich gegen kürzere Wellenlängen verschoben, wie dies früher von Bäcklin[2]) für die α_{12}-Linie von Al gefunden worden ist. Die relativ große Intensität der nur bei den Oxyden vorhandenen β'-Linie geht auch aus den Spektrogrammen hervor.

Tabelle 1.

	Al (Metall)	Al_2O_3	Mg (Metall)	Mg O
α_8		anwesend; etwas verschoben	9751,7	anwesend; etwas verschoben
α_7			9723,5	
α_{11}	8151,8		Mg K β'	
α_{10}	8136,0		9639,6	
β_x	7935,4[3])	—	9495,2[3])	—
β^V	—	7911[4])	—	9473[4])
β^{III}	7807,4[3])	7834[4])	9335,9[3])	9370[4])
β^{IV}	7774,0[3])	7803[4])	9293,4[3])	9330[4])

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, l. c. — [2]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925. — [3]) Kurzwellige Grenze. — [4]) Lage des Maximums.

Die α-Gruppe ist bei diesen Elementen noch durch einige neue Satelliten α_{10}, α_{11} bereichert worden. Die von Carlsson[1]) bei Al gefundenen Linien α_7 und α_8 sind auch bei Mg vorhanden. Bei den Oxyden gibt es noch eine schwache Linie in der β-Gruppe. Sie ist mit β^{V} bezeichnet. Die gemessenen Wellenlängen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Von besonderem Interesse ist es zu sehen, daß die Linien β^{III} und β^{IV}, die früher von Druyvesteyn[2]) bei Al ausgemessen worden sind, bei Al

Fig. 3a. Photometrische Registrierung bei Al (Metall).

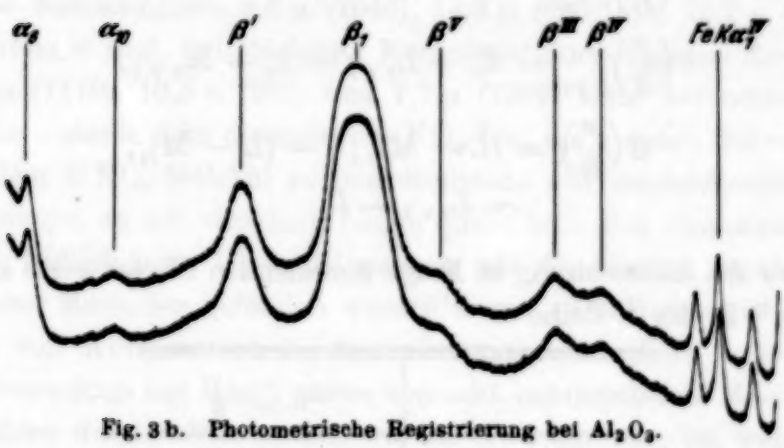


Fig. 3b. Photometrische Registrierung bei Al_2O_3.

und Mg dasselbe charakteristische Aussehen haben wie die $K\beta_2$ bzw. $K\beta_1$. Sehr deutlich ist dies auch aus den Photoregistrierungen Fig. 3a, b von Al zu erkennen. Im leitenden Zustande ergeben sich Linien mit scharfer Abgrenzung gegen kurze Wellen. Es scheint daher sicher zu sein, daß das Anfangsniveau dieser Linien ebenso wie das der β_2 das Niveau der Leitungselektronen ist, während andererseits als Endniveau nur die K-Schale in

[1]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **76**, 471, 1932. — [2]) M. J. Druyvesteyn, Dissertation Groningen 1928.

Frage kommt. Man wird so zu einer Deutung dieser Linien geführt, welche früher mit numerischer Begründung von Druyvesteyn vorgeschlagen worden ist, nämlich zu einem Übergang (zwischen den oben angegebenen Niveaus) beim Fehlen eines Elektrons in der L-Schale. Je nachdem dies fehlende Elektron der L_{I}- oder der $L_{\mathrm{II,III}}$-Gruppe angehört, bekommt man die β^{IV}- bzw. β^{III}-Linie. Die β^{III}-Linie sollte wegen der Verdopplung des $L_{\mathrm{II,III}}$-Niveaus eigentlich auch doppelt sein, aber diese Energiedifferenz ist zu klein, um bei der Auflösung bemerkbar zu werden. Für den Abstand $\beta_{\mathrm{II}}\beta_{\mathrm{III}}$ bekommt man aus den Messungen die folgenden $\Delta\nu/R$-Werte:

	$\Delta\frac{\nu}{R}$	In Volt	Ber. $\Delta\frac{\nu}{R}$
Al	1,883	25,5	1,91
Mg	1,630	22,1	1,71

Die in der letzten Spalte angegebenen Werte sind aus bekannten Röntgendaten berechnet, wobei vorausgesetzt wurde, daß die Entfernung des L-Elektrons nach einer vorangegangenen K-Erregung nach dem Schema (Z = Ordnungszahl des Elementes)

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{K\beta_z} = K_z - M_z,$$

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{K\beta^{\mathrm{III}}} = K_z + L_{z+1} - L_z - M_{z+1},$$

$$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right) = (L-M)_{z+1} - (L-M)_z,$$

$$\sim L_{z+1} - L_z$$

erfolgt.

Die für die Ausrechnung in Frage kommenden Niveauwerte sind nach Messungen[1]) in der L-Reihe

	$L_{\mathrm{II,\,III}}:\frac{\nu}{R}$
12 Mg	3,64
13 Al	5,35
14 Si	7,26

Die numerische Übereinstimmung ist für β^{III} wie ersichtlich befriedigend. Für β^{IV} sind die entsprechenden Rechnungen wegen fehlender experimenteller Daten nur durch Extrapolation zu gewinnen, was weniger zuverlässig erscheint.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 3. Januar 1934.

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934.

Das Ramanspektrum der Salpetersäure.

Von **H. Aderhold** und **H. E. Weiss** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1934.)

Es wird nachgewiesen, daß die Veränderungen im Ramanspektrum der Salpetersäure bei verschiedenen Konzentrationen nicht, wie Rao annimmt, auf elektrolytische Dissoziation zurückgehen, sondern auf eine Umwandlung des HNO_3-Moleküls.

In seiner ausgezeichneten Monographie über den Smekal-Raman-Effekt bezeichnet K. W. F. Kohlrausch[1]) die Salpetersäure als Beispiel, dessen Raman-Spektrum am besten durchgearbeitet worden ist. Trotz der großen Anzahl von Arbeiten, die sie zum Gegenstand haben, sind jedoch bis heute verschiedene Diskrepanzen und Unklarheiten zurückgeblieben, die durch folgenden Beitrag beseitigt werden sollen.

Der Ausgangspunkt der Untersuchung war die Arbeit von R. Rao[2]), der versucht hatte, mit Hilfe des Raman-Spektrums den elektrolytischen Dissoziationsgrad der Salpetersäure in Abhängigkeit von ihrer Verdünnung zu bestimmen. Rao hatte gefunden, daß bei starker Verdünnung von HNO_3 die Raman-Linien 9,6 μ (1046), 14,5 μ (685) und 15,7 μ (638) besonders intensiv sind, bei stärkeren Konzentrationen dagegen die Raman-Linien 9 μ (1110), 10,5 μ (957) und 7,7 μ (1299) mehr hervortreten. Er ordnete die ersteren dem dissoziierten NO_3-Ion, die zweiten Schwingungen dagegen dem HNO_3-Molekül zu und ermittelte aus vergleichenden Intensitätsmessungen an den einzelnen Linien quantitativ den Dissoziationsgrad, der sich in leidlich guter Übereinstimmung mit den Werten ergab, die mit Hilfe anderer Methoden gefunden worden waren. Die Messungen von Rao sind auch von Kohlrausch in dem obengenannten Werk aufgenommen worden. Neuerdings hat Rao[3]) weiter versucht, entsprechende Messungen an Schwefelsäure durchzuführen, die, wie zu erwarten war, im wesentlichen negativ verliefen. Diese Arbeit ist es in erster Linie, die uns veranlaßt, nochmals auf das Raman-Spektrum von HNO_3 zurückzukommen und dabei die Raoschen Messungen richtigzustellen.

Gegen die Schlußfolgerungen von Rao hatten wir von vornherein folgende Bedenken: Es wäre zu erwarten gewesen, daß ähnliche Verhältnisse wie bei HNO_3 sowohl bei verdünnten Salzlösungen der Nitratgruppe als

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931. — [2]) R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 279, 1930. — [3]) R. Rao, Ind. Journ. **8**, 123, 1933.

auch bei anderen Säuren und Salzlösungen sich hätten nachweisen lassen. Arbeiten verschiedener Autoren sowie eigene Versuche ergaben jedoch das Gegenteil. Einen Widerspruch zu den Raoschen Ergebnissen erblickten wir ferner in der Messung von Dadieu und Kohlrausch[1]) an 100%iger Salpetersäure und der Deutung, die sie ihr gaben, obgleich Dadieu und Kohlrausch selbst hierauf nicht eingegangen sind. Schließlich stimmten weder Lage noch Anzahl der Schwingungen, wie sie Rao bei dem HNO_3-Molekül angenommen hat, mit den Anschauungen überein, die man bisher allgemein hierüber hatte.

Wir haben die Raman-Spektren der Salpetersäure bei verschiedensten Konzentrationen noch einmal aufgenommen. Als Spektrograph benutzten wir einen Universalspektrograph von Dr. Carl Leiss mit Quarzoptik $f = 30$ cm, Öffnung 1:7,5, in den wir ein stark dispergierendes Prisma eingesetzt hatten. Die Länge des sichtbaren Spektrums betrug auf der Platte 35 mm. Die übrige Anordnung war die übliche. Die Brennerform der benutzten Hg-Lampe zwang uns, das Streugefäß in ziemlicher Entfernung vom Leuchtrohr anzubringen; dadurch waren zwar Belichtungen von mehreren Stunden nötig, andererseits aber eine gute Luftkühlung des Hg-Brenners möglich, so daß der störende kontinuierliche Untergrund in den Streuspektren relativ gering war.

Als stärkste Konzentration von HNO_3 stand uns eine wasserklare Säure von fast 90% zur Verfügung[2]). Auf die Herstellung von 100%iger Säure haben wir verzichtet, da einerseits hier die ausgezeichnete Messung von Dadieu und Kohlrausch[1]) vorlag, andererseits wir eine Zersetzung infolge der von uns benötigten langen Belichtungszeiten fürchteten. Die 90%ige Säure wurde gradatim bis auf 10% verdünnt. Die einzelnen Raman-Aufnahmen wurden mit einem Registrierphotometer nach Koch und Goos[3]) ausgewertet.

Wir beschränken uns darauf, von unseren Aufnahmen nur zwei Photometerkurven im Ausschnitt wiederzugeben, da sie alles wesentliche zeigen. Fig. 1 stellt das Raman-Spektrum der 15%igen, Fig. 2 das der 90%igen Säure dar, und zwar in beiden Fällen nur die blaue Region der Spektrums von Hg 433 mμ bis Hg 491 mμ. Das Ergebnis läßt sich so aussprechen: Die Raman-Spektren stark verdünnter und konzentrierter Salpetersäure

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Naturwissensch. **19**, 690, 1931. — [2]) Die Säure stellte uns Herr Prof. Meyer vom Chem. Inst. d. Univ. dankenswerterweise zur Verfügung. — [3]) Das Registrierphotometer überließ uns hierzu Fräulein Dr. Kohn vom Physik. Inst. d. Univ., wofür wir ihr danken.

sind völlig voneinander verschieden. Bei dieser Verschiedenheit handelt es sich nicht um Veränderungen infolge elektrolytischer Dissoziation, dazu sind sie viel zu groß, sondern um zwei völlig andersgeartete Molekülspektren. Nur bei starker Verdünnung haben wir ein NO_3-Spektrum vor uns. Bei der höchsten Konzentration handelt es sich dagegen, wie Dadieu und Kohlrausch[1]) durch Vergleich mit dem Raman-Spektrum von Methylester bereits bewiesen haben, gar nicht um ein Streuspektrum von NO_3, sondern um das der nach dem Vorgang von A. Hantzsch[2]) genannten Pseudosäure.

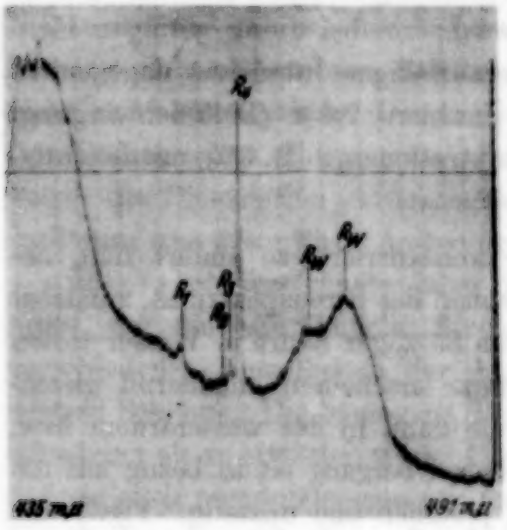


Fig. 1.

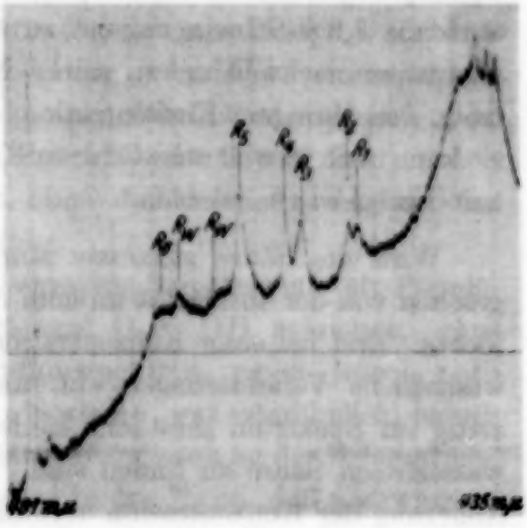


Fig. 2.

Die Raman-Spektren der mittleren Konzentrationen zeigen in einwandfreier Weise sowohl die Linien der *echten* wie der *Pseudo*-Säure und bestätigen damit die Additionsregel des Raman-Effektes für Gemische von selbstständigen Komponenten.

Es seien zunächst verschiedene Einzelheiten in den Spektren besprochen. Das Raman-Spektrum von 15%iger Säure ist, wie schon gesagt und wie Fig. 1 deutlich zeigt, ein eindeutiges NO_3-Spektrum.

Ultrarotmessung und die Raman-Aufnahmen[3]) an Kristallen und Salzlösungen haben die Eigenschwingungen der Nitratgruppe bei

$$7{,}2\ \mu \quad 9{,}5\ \mu \quad 12\ \mu \quad 13{,}7\ \mu$$

gefunden. Übereinstimmend damit finden wir in Fig. 1 die Raman-Banden $R_1 = 723$ (13,9 μ), $R_4 = 1045$ (9,6 μ); R_2, R_3 stellen ebenfalls die Raman-

[1]) Siehe Fußnote 1 S. 84. — [2]) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 941, 1925. — [3]) Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930.

Frequenz 9,6 μ (1045) dar. Für ihre Erregung muß man die beiden blauen Triplettlinien 434,7 mμ und 433,9 mμ verantwortlich machen. Diese Raman-Linien sind verschiedentlich falsch zugeordnet worden, und auf diese Weise haben sich andere Frequenzen ergeben, die dem Nitratcharakter des Spektrums widersprachen. Der Beweis für die hier getroffene Zuordnung folgt aus dem Fehlen entsprechender Linien im violetten Gebiet des Streuspektrums. Von den zu erwartenden vier Schwingungen der Nitratgruppe finden sich mithin zwei vor; die bei 12 μ ist infolge ihrer Kraftsymmetrie im Raman-Spektrum überhaupt nicht zu erwarten, aber auch die 7,2 μ-Schwingung ist zu schwach, um bei dieser geringen Konzentration nachweisbar zu sein. Von auffälliger Intensität dagegen ist trotz der geringen Konzentration die inaktive 9,6 μ- (1045)Schwingung; sie kann noch in weit schwächeren Konzentrationen, z. B. 5%, mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Wird die Säure sukzessiv stärker konzentriert, so ändert sich, abgesehen von der Intensität an dem Aussehen des Streuspektrums, zunächst nichts. Erst bei einer Konzentration von 35%iger Säure in Wasser treten wesentliche Veränderungen auf, und zwar erscheinen annähernd gleichzeitig im Spektrum sämtliche Linien, die dann in der wasserarmen bzw. wasserfreien Säure zu finden sind. Dieser Übergang ist in bezug auf die Änderung der Konzentration auffallend plötzlich und unstetig. Fig. 2, die Photometerkurve der Raman-Aufnahme unserer stärksten Konzentration, zeigt die Eigenschwingungen:

$R_1 = 633$ (15,8 μ) $\quad R_4 = 1040$ (9,6 μ)
$R_2 = 681$ (14,7 μ) $\quad R_5 = 1304$ (7,6 μ)
$R_3 = 951$ (10,5 μ) $\quad R_6 = 1665$ (5,9 μ)

Bei der 65%igen Säure ergeben sich für diese Schwingungen etwas höhere Werte, bei der 100%igen dagegen niedrigere, und zwar nach Dadieu und Kohlrausch (l. c.)

$$R_1 = 607,\ R_2 = 667,\ R_3 = 916,\ R_5 = 1291,\ R_6 = 1665,\ R_7 = 1687.$$

Die genannten Autoren haben durch einen Vergleich mit den Raman-Frequenzen von H_3CONO_2 gezeigt, daß alle Schwingungen, mit Ausnahme von R_4, die ja in der 100%igen Säure auch nicht auftritt, typische Esterschwingungen darstellen. Bei verdünnter Salpetersäure über 30% weisen also die Raman-Spektren neben dem Nitratcharakter einen esterähnlichen Charakter auf, der bei 100%iger Konzentration schließlich allein vorherrscht. Dabei zeigt sich ein gewisser Gang bei den Frequenzen der

Esterform. Mit wachsender Konzentration werden sie kleiner, d. h. sie verschieben sich nach Richtung längerer Wellen.

Auf die Tatsache, daß die Salpetersäure in verschiedener Konzentration zwei vollständig anders geartete Molekülkonfigurationen aufweist, ist bereits früher von A. Hantzsch[1]) im Anschluß an die umfangreichen Absorptionsmessungen von K. Schaefer[2]) hingewiesen worden. Die wässerigen Lösungen der Nitratsalze und die Ester weisen sehr unterschiedliche ultraviolette Absorptionsbanden auf und K. Schaefer konnte bereits 1916 zeigen, daß Salpetersäure in stark verdünntem Zustande, wie Nitratsalzlösungen, in konzentrierter Form dagegen esterähnlich absorbiert. Er hat s. Z. auch bewiesen, daß diese Änderung in den Absorptionsspektren nicht auf elektrolytische Dissoziation zurückgeführt werden konnte. In der Lösung eines Nitratsalzes wurde durch Zusatz eines diaktinischen Salzes die Dissoziation zurückgedrängt, ohne daß dabei das Absorptionsspektrum eine wesentliche Änderung erfuhr.

Hantzsch bezeichnete daher die homogene Salpetersäure als Pseudosäure, der die esterähnliche Strukturformel $O_2N \cdot OH$ zukommt. Aus verschiedenen Einzelheiten der Absorptionsspektren zog er jedoch noch weitere Schlüsse. Die homogene Säure absorbiert zwar esterähnlich, jedoch schwächer als zu erwarten wäre. Das führte Hantzsch zu der Behauptung, daß sie auch pseudohomogen sei, und zwar in der Weise, daß überwiegend Pseudosäure gemäß obiger Strukturformel vorhanden ist, daneben aber noch Nitroniumnitrat $[NO_3]_2 \cdot [(HO)_3N]$, das sich als Salz in der Pseudosäure zum Teil ionisiert. Die absolute Salpetersäure ist nach seiner Auffassung eine Lösung von etwa 20% Nitroniumnitrat in 80% $HO \cdot NO_2$. Aber auch in stark verdünnter Salpetersäure existiert nach Hantzsch nicht freie echte Säure mit ionogen gebundenem Wasserstoff, wie man auf Grund der Absorptionsspektren zunächst annehmen könnte. Das Wasser fungiert nach seiner Anschauung nicht als Lösungsmittel, in dem freie Säureionen und freie H-Ionen vorhanden sind, sondern vielmehr als schwaches Basenanhydrid und es bilden sich Hydroxoniumsalze ($[NO_3] \cdot {}^{\Gamma}H_3O]$), die bei größerem Wasserzusatz immer stabiler werden, gemäß der Formel $[NO_3][H \cdot (OH_2)_n]$.

Die von Hantzsch entwickelten Auffassungen sind damals auf recht heftigen Widerstand gestoßen, wie die scharfe Kritik von Halbans[3]) zeigt. Der Raman-Effekt scheint unseres Erachtens einen Teil der Fragen

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **58**, 941, 1925. — [2]) K. Schaefer, ZS. f. anorg. Chem. **97**, 285, 1916; **98**, 70, 1916. — [3]) H. v. Halban, ZS. f. Elektrochem. **29**, 434, 1923; **30**, 602, 1924.

beantworten zu können und die Konstitutionsänderungen bei der Salpetersäure endgültig zu klären.

Bei der konzentrierten Säure bestätigt er zunächst einwandfrei die Konstitution $OH \cdot NO_2$. Die charakteristische Schwingung im Raman-Spektrum bei dieser Konzentration ist die bei 7,6 μ (1300), die als die inaktive Schwingung der NO_2-Gruppe anzusprechen ist. Sie findet sich in allen NO_2-Salzen in der gleichen Weise als intensivste Raman-Linie wieder. Die Streulinie 667 oder vielleicht sogar das Dublett 607, 667 wird als die letzte aktive Eigenfrequenz von NO_2 angesehen werden können. Die Ester- oder Pseudosäureform der absoluten Salpetersäure ist mithin eindeutig. Dagegen widerspricht das Ergebnis des Raman-Effektes der zweiten Hantzschen Annahme bei der absoluten Säure, der Anwesenheit von Nitroniumnitrat. Das Nitroniumnitrat enthält die NO_3-Gruppe; ihre charakteristische Schwingung 1050 (9,6 μ) fehlt aber in der absoluten Säure, wie Dadieu und Kohlrausch (l. c.) angeben und ist auch schon in unserer 90%igen Konzentration relativ schwach. Unsere Aufnahmen an stark verdünnter Säure haben bewiesen, daß gerade diese Schwingung bereits in 5%iger Nitratlösung nachweisbar ist. Der Anteil des Nitroniumnitrats müßte also noch erheblich kleiner sein, wenn es wirklich vorhanden ist; nach Hantzsch soll er aber 20% betragen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Beweisführung von Hantzsch an dieser Stelle nicht zwingend ist. Er schließt die Anwesenheit des Nitroniumnitrats aus der Tatsache, daß die absolute Säure zwar esterähnlich, doch merklich schwächer absorbiert als z. B. $O_2NOC_2H_5$. K. Schaefer[1]) zog dagegen schon eine Veränderung der Lichtabsorption bei der NO_3-Gruppe in der Esterform (O_2NO) in Betracht, je nachdem sie an H oder an die Gruppen CH_3, C_2H_5 usw. gebunden ist. Der Vergleich von Dadieu und Kohlrausch (l. c.) bei den Raman-Spektren absoluter Salpetersäure und H_3CONO_2 ergibt auch keine völlige Übereinstimmung der Eigenfrequenzen, sondern nur eine gute Annäherung.

Es ist also nicht recht einzusehen, warum zwischen den verschiedenen Estern eine völlige optische Identität bestehen soll. Die geringe Absorption spricht überdies eher dafür, daß die absolute Säure homogen ist, denn in diesem Falle kann die Tyndal-Streuung gering sein und so eine größere Lichtdurchlässigkeit bewirken. Es ist daher wohl die Annahme gerechtfertigt: Absolute Salpetersäure ist homogen, und zwar homogene Pseudosäure.

---

[1]) K. Schaefer, ZS. f. wiss. Photogr. **17**, 193, 1918.

Bei Zusatz von Wasser wandelt sich ein Teil der Pseudosäure um, wir haben neben dem Wasser die Koexistenz zweier Stoffgattungen, der unveränderten Pseudosäure und der echten Säure. Bei zunehmender Verdünnung nimmt die echte Säure immer mehr zu und die Pseudosäure immer mehr ab. Das drückt sich im Raman-Spektrum so aus: Bei absoluter Säure ist die inaktive Schwingung der Nitratgruppe gar nicht nachweisbar, vielmehr die inaktive NO_2-Schwingung 7,6 μ die intensivste des Spektrums. Bei 90%iger Säure ist die NO_3-Schwingung 9,6 μ schon deutlich sichtbar, ihre Intensität ist ungefähr gleich der Raman-Schwingung der Pseudosäure bei 10,5 μ. Das Raman-Spektrum von 75%iger Säure zeigt schon die beiden inaktiven Schwingungen von NO_3 und NO_2 in gleicher Intensität, und bei weiterer Verdünnung wird die NO_3-Linie die stärkste des Streuspektrums. Hieraus ist nicht zu schließen, daß bei der 75%igen Säure die Moleküle der beiden Säureformen in der gleichen Anzahl pro Mol HNO_3 vorhanden sind; infolge der stärkeren Erregung der 9,6 μ-Schwingung beim Streuprozeß verschieben sich diese Verhältnisse vielmehr. Durch Ausmessen der Photometerkurven ließ sich die Konzentration, bei der die beiden Arten Moleküle in gleicher Anzahl vorhanden sind, bei 50% bestimmen. Aus Absorptionsmessungen von Schaefer ermittelte Hantzsch eine Konzentration von 48,3% für dieses Gleichgewicht. Bei der Genauigkeit von Intensitätsmessungen in Raman-Effekt erscheint uns die Übereinstimmung befriedigend.

Bis zu einer Konzentration von 35% läßt sich im Raman-Spektrum der Estercharakter neben dem Nitratcharakter verfolgen, dann tritt, wie schon erwähnt, ein ziemlich unstetiger Übergang ein. 30%ige Säure zeigt bereits reine Nitratschwingungen, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß von da ab nur noch echte Säuremoleküle existieren. Für die Hantzsche Auffassung, daß in der verdünnten Säure sowohl die echte wie die Pseudosäure als Hydrate vorkommen, liefert der Raman-Effekt keinen direkten Anhalt. Es ist jedoch möglich, daß die Verschiebung der Esterschwingungen, die beim Vergleich von absoluter und 90- sowie 65%iger Säure festgestellt wurde, bei der Pseudosäure hierauf zurückgeführt werden kann. Für die NO_3-Schwingungen ist ein solcher Vergleich nicht möglich, da nach Hantzsch ein wirkliches HNO_3-Molekül gar nicht existiert. Wir möchten jedoch auf eins hinweisen. Die Raman-Banden des Wassers haben bei verdünnter Salpetersäure eine besonders ausgeprägte Form, die in Fig. 1 auch gut zu sehen ist. Ihre Abweichung von den Banden reinen Wassers ist bekannt und schon öfters diskutiert worden. Die von Hantzsch angenommenen Hydroxoniumsalze, $NO_3H \cdot (OH_2)$, dürften eine Eigen-

schwingung in derselben spektralen Gegend wie das Wasser haben, so daß sie es sind, die bei verdünnter Säure den Wasserbanden im Raman-Spektrum ihre charakteristische Form geben. Bei den wässerigen Lösungen der Alkalinitrate z. B. treten sie in dieser ausgeprägten Form nicht auf. Vielleicht läßt sich bei späterer Gelegenheit ein Beweis hierfür erbringen. Bei stärkeren Konzentrationen der Säure erfahren die Wasserbanden ebenfalls eine Veränderung, sie verlieren ihren diffusen Charakter und werden fast ebenso scharf wie die Raman-Linien des $O_2N \cdot OH$-Moleküls (Fig. 3). Auch diese

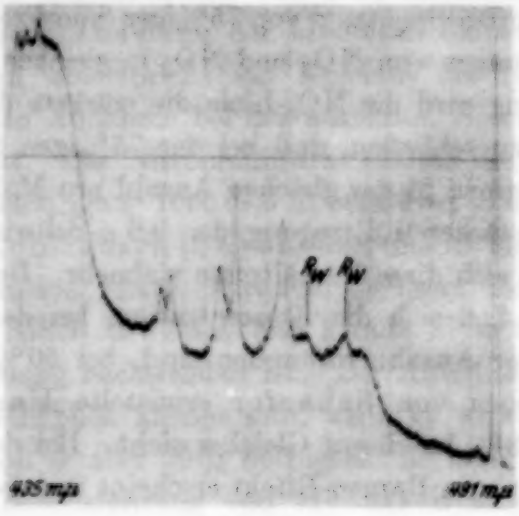


Fig. 3.

Tatsache ist bereits öfters behandelt worden. Da ihr Aussehen in 65%iger Säure stark an die Form der Raman-Schwingungen des Kristallwassers erinnert, wie sie der eine von uns z. B. an Gips[1]) beobachtet hat, so scheint uns die Vermutung nicht ganz abwegig, bei diesen Konzentrationen, wo die Esterform vorherrscht, Andeutungen einer kristallähnlichen Ordnung anzunehmen. Ein solch geordneter Zustand der Moleküle würde auch zwanglos die oben erwähnte Absorptionsverminderung infolge verringerter Tyndal-Streuung bei homogener Säure erklären.

Um auf die Arbeit von R. Rao zurückzukommen, muß zunächst gesagt werden, daß Rao die Intensitäten der Raman-Linien 14,6 μ (685) und 15,7 μ (638) falsch bestimmt hat. Bei geringen Konzentrationen sind sie gerade schwach bzw. gar nicht vorhanden, bei stärkeren Konzentrationen dagegen intensiv. Hierauf haben bereits Kinsey[2]) und Woodward[3])

[1]) Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 319, 1930. — [2]) E. Kinsey, Phys. Pro. **35**, 284, 1930. — [3]) L. Woodward, Phys. ZS. **32**, 212, 1931.

hingewiesen. Das Entscheidende aber ist, daß die Voraussetzung, die er seinen Messungen zugrunde legt, nicht zutreffend ist. Bei den starken Verschiebungen in den Raman-Spektren verschieden konzentrierter Salpetersäure handelt es sich nicht um elektrolytische Dissoziation, sondern um zwei verschiedene Moleküle, die selbständig nebeneinander bestehen und je nach der Konzentration ineinander übergehen. Ihre atomaren Elemente sind zwar dieselben, ihre Konfigurationen und Bindungskräfte jedoch völlig andere.

Die Änderungen der Eigenschwingungen eines dissoziierten Moleküls gegenüber einem undissoziierten sind dagegen von weit geringerer Größenordnung. Sie können maximal von der Größenordnung sein, wie sie P. Grassmann[1]) bei den verschiedenen wässerigen Nitratlösungen verfolgt hat. Der eindeutige Nachweis von Frequenzverschiebungen infolge elektrolytischer Dissoziation verlangt sicherlich noch eine größere spektrale Auflösung und es bleibt dann überdies noch fraglich, ob die Intensitätsunterschiede der Raman-Linien für eine exakte Bestimmung des Dissoziationsgrades ausreichen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. Waetzmann, für sein stetes Interesse an den Messungen zu danken. Ebenso sprechen wir der Helmholtz-Gesellschaft, die uns die Anschaffung von Spektralprismen ermöglichte, unseren Dank aus.

Breslau, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Dezember 1933.

---

[1]) P. Grassmann, ZS. f. Phys. **77**, 616, 1932.

Bemerkung über die Selbstenergie der Elektronen.

Von **G. Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 8. Januar 1934.)

In § 1 ist auf die Möglichkeit, eine Begrenzung der Wahrscheinlichkeit der Stöße schneller Teilchen (mit großer Energieübertragung) in relativistisch invarianter Weise einzuführen, hingewiesen. In § 2 ist eine Modifikation des Hamiltonoperators der Quantenelektrodynamik vorgeschlagen, die die Schwierigkeit der Eigenenergie der Teilchen zu vermeiden gestattet. In § 3 ist die Berechnung der magnetischen und der Spinselbstenergie eines Elektrons nach der Methode von Waller und Oppenheimer durchgeführt.

§ 1. Bekanntlich ist es unmöglich, in die Quantentheorie sowie in die klassische Theorie, einen Elektronenradius in relativistisch invarianter Weise einzuführen[1]). Die folgende Bemerkung betrifft die Einführung einer Begrenzung in die Stoßtheorie und eine Modifikation des Hamilton-Operators der Quantenelektrodynamik, die die Forderung der relativistischen Invarianz erfüllt und einige, mit der endlichen Ausdehnung und Selbstenergie der Elektronen verbundene, Schwierigkeiten zu vermeiden gestattet.

Zunächst möchten wir beachten, daß die Anwendung der Diracschen Theorie auf die Prozesse der Erzeugung von Paaren von Positronen und Elektronen[2]) und auch auf die Entstehung von Bremsstrahlung[3]) zum Widerspruch mit der Erfahrung führt[4]): man erhält Stoßquerschnitte, die sich mit dem Logarithmus der Energie verändern und für Höhenstrahlenteilchen von der Energie $E > 100\, mc^2$ zu groß ausfallen. Um die Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, muß man annehmen, daß für $E > 100\, mc^2$ die Wahrscheinlichkeiten der elementaren Stoßvorgänge kleiner sind als es sich aus der Theorie ergibt.

Wir bemerken dazu, daß eine solche Begrenzung der Wahrscheinlichkeit der Stöße, bei denen zu hohe Energie- und Impulsänderungen der Teilchen stattfinden, immer in relativistisch invarianter Weise eingeführt werden kann. Um dies zu zeigen, nehmen wir an, es sei Φ ein relativistisch invarianter Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Stoßprozesses, bei dem der Impuls und die Energie des stoßenden und des gestoßenen Teilchens Veränderungen

$$\vec{p}_1^{\,1} - \vec{p}_1^{\,0}, \quad E_1^1 - E_1^0$$

[1]) Vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIV/1, 271, 1933. — [2]) W. H. Furry u. J. F. Carlson, Phys. Rev. **44**, 237, 1. Aug. 1933; W. Heitler u. F. Sauter, Nature, 9. Dez. 1933, S. 892. — [3]) W. Heitler u. F. Sauter, a. a. O. — [4]) Ich verdanke den Hinweis auf diesen Widerspruch einer Bemerkung Prof. W. Heisenbergs auf dem Kongreß in Kopenhagen Sept. 1933.

und bzw.

$$\vec{p}_2^{\,1} - \vec{p}_2^{\,0}, \quad E_2^1 - E_2^0$$

erleiden. Z. B. ist im Falle der Møllerschen Stoßformel Φ dem Quadrat von

$$\frac{(a_1^{1*} a_1^0)(a_2^{1*} a_2^0) - (a_1^{1*} \vec{\alpha}^{(1)} a_1^0, a_2^{1*} \vec{\alpha}^{(2)} a_2^0)}{|\vec{p}_1^{\,1} - \vec{p}_1^{\,0}|^2 - \left(\frac{E_1^1 - E_1^0}{c}\right)^2} \tag{1}$$

proportional. Man kann nun in den Ausdruck (1) immer einen invarianten Faktor (G) in der Weise einführen, daß die ungewünschten Übergänge sehr selten werden. Z. B. kann man für den Møllerschen Fall (Stoß zweier Elektronen) setzen[1])

$$G = e^{-\frac{\left[(\vec{p}_1^{\,1} - \vec{p}_1^{\,0})^2 - \left(\frac{E_1^1 - E_1^0}{c}\right)^2\right]}{\Pi^2}}, \tag{2}$$

wo Π^2 eine Konstante ist, z. B. $c\Pi \sim 10^8$ e-Volt.

Die Einführung des Faktors vom Typus G scheint der Einführung eines Elektronenradius gewissermaßen äquivalent zu sein. Die (nicht definite!) quadratische Form hat eine einfache Bedeutung in dem Bezugssystem, in dem das gestoßene Teilchen im Anfangszustand ruht [$\vec{p}_2^{\,0} = 0$]. Eine elementare Rechnung zeigt, daß, wenn wir mit Q die auf das gestoßene Teilchen übertragene Energie bezeichnen [$Q = E_2^1 - E_2^0 = E_2^1 - mc^2$], ist

$$Q = \frac{1}{2m}\left[(\vec{p}_1^{\,1} - \vec{p}_1^{\,0})^2 - \left(\frac{E_1^1 - E_1^0}{c}\right)^2\right]. \tag{3}$$

Also, wenn $\vec{p}_2^{\,0} = 0$ ist, so werden alle solche Stöße selten für

$$\frac{2mQ}{\Pi^2} \gg 1.$$

Damit wird aber auch ausgeschlossen, daß bei solchen Stößen der Ort des Elektrons mit beliebiger Genauigkeit bestimmt sein kann, weil bei einer beliebig großen Unbestimmtheit Δp des Impulses auch die auf das gestoßene Teilchen übertragene Energie beliebig groß sein sollte.

§ 2. Um die zunächst völlig willkürliche Einführung des G-Faktors mit den allgemeinen Grundlagen der Quantentheorie in Zusammenhang zu bringen, kann man den Ausdruck für den Hamilton-Operator in der Quantenelektrodynamik abzuändern versuchen. Und zwar, indem wir uns

[1]) Oder auch

$$G = e^{-\frac{1}{\Pi^2}\left[(\vec{p}_1^{\,1} - \vec{p}_1^{\,0})(\vec{p}_2^{\,0} - \vec{p}_2^{\,1}) - \frac{(E_1^1 - E_1^0)(E_2^0 - E_2^1)}{c^2}\right]}.$$

hier nur auf einige mit der Selbstenergie eines Elektrons zusammenhängende Fragen beschränken wollen, scheint es uns wesentlich, eine Abänderung des Operators, der die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung darstellt, vorzunehmen.

Wir beachten zunächst, daß die uns interessierenden Anwendungen der Diracschen Strahlungstheorie alle auf einer bekannten Formel der Störungsrechnung begründet sind, die die Wahrscheinlichkeit der sogenannten Doppelübergänge angibt:

$$W_{ln} = -\sum_s \frac{H^1_{ls}\, H^1_{sn}}{E_l - E_s}, \tag{4}$$

wo $E_l = E_n$ die Energie des Anfangs- und des Endzustandes ist, und $E_s (E_s \neq E_l)$ die Energie eines Zwischenzustandes bedeutet. $H^1_{ls}\, H^1_{sn}$ sind die Elemente der Matrix der Störungsenergie, die die Kopplung zwischen Materie und Strahlung darstellen. Nun ist bei dem Übergang $l \to s$ von dem Anfangs- zu dem Zwischenzustand der Energiesatz nicht befriedigt $[E_s \neq E_l]$, während der Impulssatz für alle Übergänge erfüllt wird. Das Rechnungsverfahren bezieht sich auf ein spezielles Bezugssystem und ist scheinbar nicht Lorentz-invariant. Bekanntlich sind auch alle wesentlichen Schwierigkeiten von den Übergängen $l \to s$ abhängig, die einem unendlichen Frequenzintervall des Spektrums der Photonenenergie $\hbar\nu > \hbar\nu_0$ angehören. Aber das Verfahren, das Spektrum an einer oberen Grenze ν_0 abzuschneiden, ist auch nicht invariant.

Nun versuchen wir zu zeigen, daß es möglich ist, eine Lorentz-invariante Begrenzung der Wahrscheinlichkeit (4) der Übergänge, die hohen Impulsübertragungen entsprechen, einzuführen, indem man den Ausdruck für den Kopplungsoperator zwischen Materie und Strahlung in unten beschriebener Weise verändert.

Zu diesem Zwecke betrachten wir das elektromagnetische Feld im Gleichgewicht mit der Materie in einem Grundwürfel ($\Omega = L^3$) und wir wollen annehmen, daß das skalare und das Vektorpotential mittels fortschreitenden Wellen gemäß:

$$\left.\begin{aligned} V &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s v_s\, e^{i\left(\frac{1}{\hbar}\vec{k}_s\vec{x} - \nu_s t\right)} \\ \vec{U} &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s \vec{u}_s\, e^{i\left(\frac{1}{\hbar}\vec{k}_s\vec{x} - \nu_s t\right)} \\ |\vec{K}_s| &= \frac{\hbar V_s}{c} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

dargestellt werden können. Den Hamilton-Operator schreiben wir in üblicher Weise:

$$H = H_{\text{Elekt.}} + H_{\text{Strahl.}} + H^1 = -c\sum_r (\vec{\alpha}_r, \vec{p}_r) - \sum_r m_r c^2 \alpha_m + \sum_s N_s \hbar \nu_s + \sum_r e_r V_r + \sum_r e_r (\vec{\alpha}_r, \vec{U}_r), \tag{6}$$

wo der materielle Teil des Hamilton-Operators sich auf freie Elektronen bezieht, und die letzten zwei Glieder die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Strahlung darstellen. Indem wir uns, der Einfachheit halber, auf den Fall eines einzigen Elektrons beschränken, schreiben wir:

$$H^1 = eV + e(\vec{\alpha}, \vec{U}). \tag{7}$$

Wir wollen nun versuchen, diesen Operator H^1 durch einen anderen H_1 zu ersetzen, wo

$$H_1 = eV_1 + e(\vec{\alpha}, \vec{U}_1), \tag{8}$$

$$\left.\begin{aligned} V_1 &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s G_s v_s e^{i\left(\frac{1}{\hbar}\vec{k}_s\vec{x} - \nu_s t\right)} \\ \vec{U}_1 &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s G_s \vec{u}_s e^{i\left(\frac{1}{\hbar}\vec{k}_s\vec{x} - \nu_s t\right)} \end{aligned}\right\} \tag{8'}$$

und G_s ein Operator ist, der auf die Eigenfunktionen des Elektrons wirkt:

$$G_s = e^{-\frac{1}{H^2}\left[(\vec{p}_s^1 - \vec{p})^2 - \left(\frac{E_s^1 - E}{c}\right)^2\right]}, \tag{9}$$

wo die Komponente (p_x) von $\vec{p}$ als der Operator der Multiplikation der Eigenfunktion $\psi(\vec{p})$ mit der Zahl p_x definiert wird. Zur Definition der Komponenten von $\vec{p}_s$ (die auch als Zahlenfaktoren gedacht werden) setzen wir in einem bestimmten Bezugssystem:

$$\vec{p}_s^1 - \vec{p} = \vec{k}_s. \tag{9'}$$

Diese letzte Beziehung kann offenbar nur in einem Bezugssystem befriedigt werden. Im folgenden wollen wir annehmen, daß (9') in dem Bezugssystem gilt, in dem $\vec{p} = 0$ ist.

Benutzen wir die Darstellung von G_s im Impulsraum, nehmen wir also an, daß die Operatoren $\vec{p}$ sich auf Hauptachsen befinden, so ist der Exponent von G_s als c-Zahl zu betrachten. Zur Definition von G_s beachten wir, daß, wenn der Anfangsimpuls $\vec{p}$ gegeben ist, so werden E und [durch die Bedingung $\vec{p}_s^1 - \vec{p} = \vec{k}_s$] auch $\vec{p}_s^1$, E_s^1 bestimmt, und zwar ergeben sich für E und E_s^1 zwei Werte: $\pm|E|$, $\pm|E_s^1|$. Wir wollen in G_s versuchsweise für E und E_s^1 das gleiche Zeichen wählen, so daß $(\vec{p}_s^1 - \vec{p})^2 - \left(\frac{|E_s^1| - |E|}{c}\right)^2$

als eine Invariante des Vierervektors $\vec{p}_s^1 - \vec{p}$, $E_s^1 - E$ eines Elektrons oder Positrons mit *positiver* Energie betrachtet werden kann. Die Rechtfertigung dafür kann offenbar nur durch den Vergleich der theoretischen Folgerungen mit der Erfahrung erhalten werden.

Es ist jetzt ohne weiteres klar, daß, wenn wir die Matrixelemente der Wechselwirkung H_1 [siehe (8) (8′) (9)] bestimmen und in den Ausdruck (4) für die Wahrscheinlichkeit W_{1n} eines Doppelüberganges einsetzen, so werden sich gemäß (9) diejenigen Doppelübergänge selten für die der Photonenimpulse $\vec{k}_s$ und folglich auch der Ausdruck (3) genügend groß ergeben. Offenbar ist dies der Fall für das Bezugssystem, in dem das Elektron im Anfangszustande ruht und für diejenige, in denen es sich genügend langsam bewegt $[Q \sim c\,|\,\vec{k}_s\,|]$.

Eine genauere Rechnung zeigt, daß mit dem neuen Hamilton-Operator die Selbstenergie des Elektrons endlich wird, wie wir es unten beweisen. Auch die in § 1 erwähnten Stoßquerschnitte für die Entstehung von Paaren von Elektronen oder die Erzeugung der Bremsstrahlung werden offenbar für sehr schnelle Teilchen (z. B. $E > 100\,mc^2$) vermindert.

Die relativistische Invarianz des Verfahrens kann leicht bestätigt werden. In der Tat bilden die neuen Operatoren V_1, $\vec{U}_1$ die Komponenten eines Vierervektors wie die Potentiale V, $\vec{U}$, weil auch die Fourier-Koeffizienten v_s, $\vec{u}_s$ einen Vierervektor bilden und die Faktoren G_s, sowie $e^{i\left(\frac{1}{\hbar}\vec{k}_s\vec{x} - \nu_s t\right)}$ Lorentz-invariant sind. Zum Beweis der Invarianz muß man nach Heisenberg, Pauli und Neumann einen unitären Operator angeben, der alle vorkommende Operatoren kovariant transformiert. Der von diesen Verfassern gefundene unitäre Operator ist auch in unserem Fall anwendbar, da er den G-Faktor invariant läßt und H_1 richtig transformiert.

Die Ergebnisse der hier diskutierten Quantenelektrodynamik können sich von den früheren Resultaten nur bei den Problemen unterscheiden, in denen die Übergangswahrscheinlichkeiten vom Typus (4) mit einem von 1 merklich verschiedenen Faktor G_s erscheinen; also bei Quantenübergängen mit großer Energie- und Impulsübertragung, d. h. bei sehr harten Stößen.

Die oben betrachtete Abänderung des Hamilton-Operators ist ersichtlich auch in dem Falle möglich, daß man in H nicht die Potentiale, sondern die Feldstärken $\vec{E}_r$ und $\vec{H}_{ik}$ einführt, wie es Pauli tut [1]).

[1]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIV/1, 262, 1933.

§ 3. Wir wollen nun mit dem modifizierten Hamilton-Operator H_1 die Eigenenergie eines Elektrons berechnen, und zwar beschränken wir uns zunächst auf die sogenannte magnetische und Spineigenenergie. Wir benutzen die Bezeichnungen der Wallerschen Arbeiten[1]) und betrachten ein mit dem Impuls $\vec{p}_0$ bewegtes und nur mit seinem Eigenfeld in Wechselwirkung befindliches Elektron.

Indem wir den Wechselwirkungsoperator nach Potenzen der Ladung e entwickeln und auch für den Eigenwert W der Energie eine Reihe schreiben:

$$W = W_0 + W_1 + W_2 + \ldots,$$

erhalten wir:

$$W_0 = E(\vec{p}_0), \quad W_1 = 0$$

und für W_2 die Säkulargleichung

$$W_2 a_r - \sum_{r^1} W_{rr^1} a_{r^1} = 0$$

mit

$$W_{rr^1} = -\gamma^2 \sum_{l=1}^{4} \sum_{\mu=1}^{2} \int \frac{\left(\vec{S}_\mu, \vec{A}^{\vec{p}_0 r}_{\vec{p}_0 - \vec{k}, l}\right)\left(\vec{S}_\mu, \vec{A}^{\vec{p}_0 - \vec{k}, l}_{\vec{p}, r^1}\right)}{k[-E(\vec{p}_0) + E_l(\vec{p}_0 - \vec{k}) + ck]} \, \mathrm{d}\vec{k}, \tag{10}$$

wo $k = |\vec{k}|$.

Von hier ab tritt eine Abweichung von den Wallerschen Rechnungen ein, da unser Wechselwirkungsoperator (8) und folglich $\vec{A}^{\vec{p} r}_{\vec{p}^1 r^1}$ die Operatoren G_s enthalten. Daher haben jetzt die $\vec{A}^{\vec{p} r}_{\vec{p}^1 r^1}$ folgende Bedeutung:

$$\vec{A}^{\vec{p} r}_{\vec{p}^1 r^1} = h^3 u^{*r^1}(\vec{p}^1) \vec{\alpha} G_s u^r(\vec{p}), \tag{11}$$

mit $\vec{p}^1 - \vec{p} = \vec{k}_s$.

Man muß nun die Summation in bezug auf l und μ ausführen. Da die Faktoren G nur von dem Impuls $\vec{k}$ der Photonen und dem Anfangsimpuls $\vec{p}_0$ abhängen, so ergibt die Ausführung der Summation, gerade wie bei Waller:

$$W_{rr^1} = -\gamma^2 h^3 \int u^{*r}(\vec{p}_0) G \frac{[\vec{p}_0 + \vec{k} - \vec{n}(\vec{n}, \vec{p}_0)] \vec{\varrho}\vec{\sigma} + k}{k[kE(\vec{p}_0) - c(\vec{k}, \vec{p}_0)]} G^1 u^{r^1}(\vec{p}_0) \, \mathrm{d}\vec{k}, \tag{12}$$

wo $k = |\vec{k}|$ ist.

---

[1]) F. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 837; **62**, 673, 1930; vgl. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.

Um die Integration über alle Richtungen von $\vec{k}$ ausführen zu können, wollen wir das Beispiel eines langsam beweglichen Elektrons betrachten und in dem Ausdruck

$$E' = c\sqrt{m^2c^2 + (\vec{p}_0 + \vec{k})^2},$$

z. B. für $k > 137\,mc$, $\vec{p}_0$ gegen $\vec{k}$ vernachlässigen (für kleine k ist ja der Faktor G gleich 1, und wenn $\Pi \sim \sqrt{137}\,mc$ ist, so wird G nur für $ck \gtrsim 137\,mc^2$ von Bedeutung).

Dann kann man in erster Näherung G in (12) durch den Ausdruck

$$G_1 = e^{-\frac{2\,mc\,|\vec{k}|}{\Pi^2}} \tag{13}$$

ersetzen, und die Integration über alle Richtungen ausführen:

$$W_2 = W_{11} = \frac{e^2}{h}\left[\frac{m^2c^3}{p_0 E(p^0)}\log\frac{E(p_0)+cp_0}{E(p_0)-cp_0} - 2\right]\int_0^\infty G_1^2\,\mathrm{d}k + \frac{2e^2c}{hE(p_0)}\int_0^\infty G_1^2\,k\,\mathrm{d}k. \tag{14}$$

Auch die Integration in bezug auf k ist leicht ausführbar und man erhält:

$$\int_0^\infty G_1^2\,\mathrm{d}k = \frac{1}{4mc}\,\Pi^2, \qquad \int_0^\infty G_1^2\,k\,\mathrm{d}k = \frac{1}{16m^2c^3}\,\Pi^3.$$

Setzen wir für Π einen Wert von der Größenordnung $\Pi \sim \sqrt{137}\cdot mc$, so ergibt sich für nicht relativistische Geschwindigkeiten größenordnungsmäßig:

$$W_2 \sim mc^2.$$

Dieses Ergebnis scheint uns vernünftig zu sein[1]) und zeigt uns, daß es wohl möglich ist, den G-Faktor in solcher Weise zu wählen, daß nicht nur die Eigenenergie den gewünschten Wert erhält, sondern auch die im § 1 erwähnten Stoßquerschnitte für harte Stöße der Höhenstrahlenteilchen in Übereinstimmung mit der Erfahrung resultieren.

[1]) Natürlich müssen wir uns mit der groben Auswertung der Größenordnung begnügen. Eine analoge Rechnung ist auch für die elektrostatische Energie durchführbar.

Zur Messung der Druckabhängigkeit von Ionisationsströmen.

Von **P. Kraus** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1934.)

Die insbesondere bei Messungen mit selbstregistrierenden Apparaten angewandte Auf- bzw. Entlademethode bedarf bei Bestimmung der Druckabhängigkeit von Ionisationsströmen stets einer Korrektur, die die Druckabhängigkeit der Kapazität der Ionisationskammer berücksichtigt. Es wird an Hand von Messungen diskutiert, wie weit eine Abschätzung dieses Faktors möglich ist.

Die Abhängigkeit des Ionisationsstroms vom Gasdruck in der Ionisationskammer ist bei allen Ultrastrahlungsmessungen von besonderer Bedeutung und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Auch der nach Abschirmung aller von außen kommenden Strahlen übrigbleibende sogenannte Restionisationsstrom ist in seiner Druckabhängigkeit in letzter Zeit öfters gemessen worden[1]). Alle diese Messungen zeigen qualitativ das gleiche Ergebnis: Nach Überschreiten eines Maximums bei niederen Drucken nimmt der Restionisationsstrom erst rasch, dann langsam ab, um bei hohen Drucken nahezu konstant zu bleiben.

Zweck der folgenden Zeilen ist es, zu zeigen, daß bei all diesen Messungen, bei denen kleine Änderungen des Stromes bei großer Variation des Druckes festgestellt werden müssen, die Druckabhängigkeit der Kapazität der Druckbombe nicht unberücksichtigt bleiben darf, wenn als Meßmethode, wie dies meist der Fall ist, die Auf- bzw. Entlademethode benutzt wird. So z. B. bedürfen die zu Überlegungen theoretischer Art[2]) herangezogenen Strom-Druckkurven Eriksons[3]) — die einzigen Kurven dieser Art, die bis zu so hohen Drucken vorliegen — bei allen Drucken einer systematischen Korrektion, die bei alleiniger Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten der als Füllgas benutzten Luft bei einem Druck von 400 Atm. etwa 22% beträgt[4]); bei Ultrastrahlungsmessungen begnügt man sich zwar mit kleineren Drucken, doch ändert sich z. B. bei Kohlensäurefüllung die Dielektrizitätskonstante immerhin um 3%, wenn man den Druck von 1 auf 30 Atm. erhöht[5]). Hinzu kommt als weitere

[1]) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931; E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932; R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **39**, 397, 1932; P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933; J. A. Priebsch, ebenda **85**, 448, 1933. — [2]) B. Gross, ZS. f. Phys. **78**, 271, 1932; ebenda **80**, 125, 1933. — [3]) H. A. Erikson, Phys. Rev. **27**, 473, 1908. — [4]) Extrapoliert aus den bis zu einem Druck von 334 Atm. durchgeführten Messungen von A. Occhialini u. E. Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913. — [5]) Dieser Druck wurde z. B. gebraucht bei den im Bodensee benutzten Ionisationsbomben: E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933; P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933.

Schwierigkeit die Unmöglichkeit einer sicheren Abschätzung des von dem Gasinhalt abhängigen Bruchteils der gesamten Kapazität und der durch das Isoliermaterial für die innere Elektrode bedingten Druckabhängigkeit der Kapazität der Druckkammer. Man darf also nicht etwa die Kapazität der Ionisationskammer bei 1 Atm. Druck bestimmen und so rechnen, als wäre sie nach Änderung des Druckes in der Kammer noch dieselbe. Es muß vielmehr für genaue Messungen die Abhängigkeit der Kapazität vom Druck in jedem Falle besonders bestimmt werden.

Theoretisch läßt sich die Änderung der Dielektrizitätskonstanten eines Gases mit dem Druck nach der Clausius-Mosottischen Formel voraussagen, die bekanntlich bedeutet, daß bei konstanter Polarisierbarkeit der Quotient $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{\varrho}$ eine für das Gas charakteristische Konstante ist (ϱ = Dichte). Frühere Messungen der Druckabhängigkeit der Kapazität eines luftgefüllten Kondensators ergaben zunächst systematische Abweichungen von diesem Gesetz im Sinne einer Abnahme der Polarisierbarkeit mit größer werdendem Druck[1]); erst die bis zu einem Druck von 334 Atm. durchgeführten Messungen von Occhialini und Bodareu[2]) können als eine Bestätigung der Clausius-Mosottischen Formel angesehen werden[3]). Bei Kohlensäure, die bei Ultrastrahlungsmessungen häufig der größeren spezifischen Ionisation wegen als Füllgas für Hochdruckionisationskammern benutzt wird, ergab sich eine Zunahme der Konstanten des Clausius-Mosottischen Gesetzes mit wachsendem Druck; sie kann so interpretiert werden, daß die Polarisierbarkeit des Kohlensäuremoleküls mit steigendem Druck wächst. Ein permanentes Dipolmoment scheint nicht vorhanden zu sein[4]).

Eigene Messungen an der im hiesigen Institut seit einer Reihe von Jahren für Untersuchungen der Ultrastrahlung benutzten Bodenseebombe

---

[1]) K. Tangl, Ann. d. Phys. **23**, 559, 1907; ebenda **26**, 59, 1908; A. Occhialini, Phys. ZS. **6**, 669, 1905. — [2]) A. Occhialini u. E. Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913. — [3]) Neuere Messungen von J. A. Broxon, Phys. Rev. **37**, 1338, 1931, möchten auch dieses Ergebnis wieder zweifelhaft erscheinen lassen, doch ist zu berücksichtigen, daß die Art der Abgleichung (Brückenmethode!) bei der großen Empfindlichkeit des Nullinstruments nicht ganz einwandfrei erscheinen kann, insofern als die beim Abschalten der Spannung durch die frei werdenden Raumladungen bedingten Aufladungen der inneren Elektrode nicht berücksichtigt sind. Außerdem ist der sicher nicht unbeträchtliche Einfluß der elastischen Deformation des Isoliermaterials nicht berücksichtigt, siehe weiter unten. — [4]) F. G. Keyes u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **36**, 754, 1570, 1930; H. H. Uhlig, J. G. Kirkwood u. F. G. Keyes, Journ. chem. phys. **1**, 155, 1933.

Professor Regeners[1]) ergaben bei einer Zimmertemperatur von 18,6° C die in Kurve 1, Fig. 1, dargestellte Druckabhängigkeit der Kapazität der mit Kohlensäure gefüllten Kammer. Benutzt wurde hierzu eine Brückenmethode, die in einfachster Weise die Änderung der Kapazität zu bestimmen gestattet[2]). Abgeglichen wurde nicht auf Null, sondern auf einen durch die Polarisation des Bernsteins und die Größe der Raumladungen in der Ionisationskammer gegebenen, jeweils vorher bestimmten

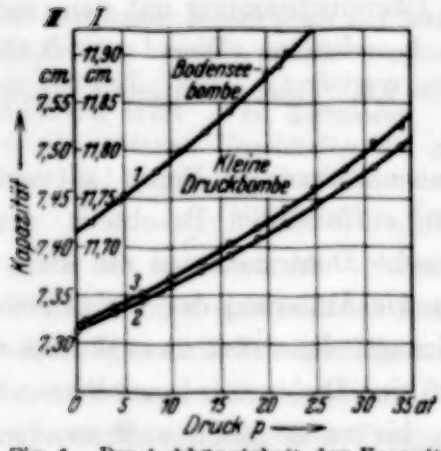


Fig. 1. Druckabhängigkeit der Kapazität. Kurve 1: Bodenseebombe 18,6° C, Ordinatenmaßstab I. Kurve 2: Kleine Bombe 20° C Ordinatenmaßstab II. Kurve 3: Kleine Bombe 4° C Ordinatenmaßstab II.

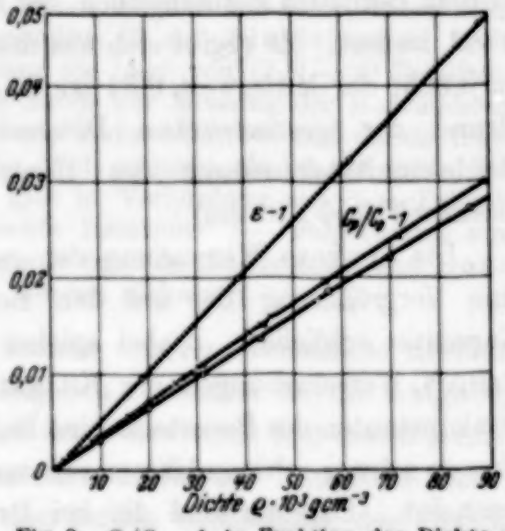


Fig. 2. $C_p/C_0 - 1$ in Funktion der Dichte ϱ.
× Messung mit Bodenseebombe 18,6° C.
□ Kleine Ionisationsbombe 20° C.
△ Kleine Ionisationsbombe 4° C.

Skalenteil. Da ein Erdschutz bei dieser Kammer fehlt, gibt der so bestimmte Influenzierungskoeffizient unmittelbar die Kapazität der Kammer (ohne das sonst zur Messung des Voltabfalls pro Zeiteinheit benutzte, außen auf die Kammerwand aufgeschraubte Elektrometersystem). Des weiteren wurde diese Messung wiederholt mit einer halb so großen, möglichst maßstabsgerecht verkleinerten Druckkammer (Kurve 2, Fig. 1). Mit dieser Druckkammer wurde, um den bei den Messungen in Bodensee herrschenden Verhältnissen näherzukommen, außerdem eine Meßreihe aufgenommen bei einer Kammertemperatur von 4° C (Kurve 3, Fig. 1).

Fig. 2 zeigt den um 1 verminderten Quotienten C_p/C_0 aus der Kapazität beim Druck p und der Kapazität beim Druck 0 in Funktion der Dichte[3]). Diese Darstellung erweist sich als besonders aufschlußreich: Es

[1]) Eine druckfeste zylindrische Stahlkammer mit bernstein-isolierter Stabelektrode ohne Erdschutz; genaue Beschreibung siehe E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1933. — [2]) Beschreibung und Diskussion in einer späteren Arbeit. — [3]) Letztere berechnet aus der Formel von Plank und Kuprianoff, Karlsruhe 1929.

ergeben sich nach oben leicht konvex gekrümmte Kurven. Die Dielektrizitätskonstante (obere Kurve Fig. 2) dagegen ist nach den oben zitierten Messungen von Kirkwood und Keyes dargestellt durch eine schwach konkav[1]) gekrümmte Kurve. Sieht man von diesen Krümmungen der Kurven zunächst ab, dann besagt die Verschiedenheit der Neigungswinkel der Anfangstangenten, daß ein merklicher Bruchteil des die Kapazität beeinflussenden Dielektrikums nicht auf das Kohlensäuregas entfällt: Dieser Bruchteil ist dem Bernstein zuzuschreiben, der die innere Elektrode von der Kammerwand isoliert. Er ergibt sich aus den Kurven bei 20° C zu 0,375, bei 4° C zu 0,302; der Mittelwert 0,34 ist in guter Übereinstimmung mit dem auf Grund der geometrischen Dimensionen berechneten Wert von 0,35. (Dielektrizitätskonstante des Bernsteins = 2,8, Gesamtkapazität beim Gasdruck 0 = 7,31 cm).

Die konvexe Krümmung der gemessenen Kurven in Fig. 2 läßt auf eine Vergrößerung des auf den Bernstein entfallenden Bruchteils der Kapazität schließen. Dabei spielen elastische Deformationen des Bernsteins[2]), Verschiebungen des Kittmittels sowie Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Bernsteins eine Rolle. Im einzelnen sind diese Einflüsse aber so schwer zahlenmäßig zu erfassen, daß eine Diskussion kaum lohnend erscheint. Dagegen sind die bei Drucken bis zu 35 Atm. auftretenden elastischen Deformationen der Stahlbombe: Längenänderung max. $0{,}05\,^0/_{00}$, größte Änderung des Durchmessers der zylindrischen Bombe (in der Mitte) etwa $0{,}1\,^0/_{00}$, von geringem Einfluß und sicher zu vernachlässigen.

Insgesamt kann man sagen, daß eine Abschätzung der Druckabhängigkeit der Kapazität einer Druckkammer der hier betrachteten Art innerhalb gewisser Grenzen sehr wohl möglich ist, daß aber infolge des schwer zu kontrollierenden Einflusses des Isolationsmaterials für genaue Messungen eine experimentelle Bestimmung der Kapazität in Abhängigkeit vom Druck notwendig ist.

Für Ratschläge mannigfacher Art bin ich Herrn Prof. Dr. E. Regener zu Dank verpflichtet. Dankend möchte ich auch erwähnen, daß die zu den Messungen verwendeten Druckbomben aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stammen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) Kommt in der Fig. 2 kaum zum Ausdruck. — [2]) Dies gilt auch für Kammern mit Erdschutz.

Versuch einer Deutung der Beziehung zwischen kosmischen und atomaren Größen.

Von **Kurt Sitte** und **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 10. Januar 1934.)

Um kosmische und atomare Größen in Beziehung setzen zu können, müßte man mit Elementarpartikeln (Elektronen, Protonen) Bestimmungsstücke des Universums ausmessen. So könnte z. B. durch Angabe der Koordinaten aller $2N$ Elementarbausteine der Krümmungsradius R der Einsteinschen Welt bestimmt werden. Da man aber höchstens die Lage von $(2N-1)$ Partikeln angeben kann, indem man das letzte als Sonde zur Messung der Koordinaten der übrigen benutzt, ist eine exakte Messung undurchführbar und daraus folgt die Unmöglichkeit, den Schwerpunkt der Welt genauer als bis auf einen bestimmten Wert Δ zu definieren. Dies gibt in Verbindung mit dem Prinzip der elementaren Unschärfen die gewünschte Relation. — Folgerungen aus dieser Beziehung und ihr Zusammenhang mit den von Eddington und Haas angegebenen Formeln werden diskutiert.

Es ist natürlich beim heutigen Stande unserer Kenntnisse absolut unmöglich, eine einwandfreie Lösung angeben zu wollen für die Aufgabe, Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Universums und denen seiner Elementarbausteine abzuleiten. Wir haben wohl das mathematische Rüstzeug zur Behandlung von Fragen aus den beiden Grenzfällen, der Physik des sehr Großen und des sehr Kleinen, in der allgemeinen Relativitätstheorie und der Quantenmechanik, aber ihrer Vereinigung stellen sich sehr große Schwierigkeiten entgegen. Wenn wir hier trotzdem den Versuch machen, eine Relation zwischen den kosmischen Größen (M = Gesamtmasse des Universums, R = Krümmungsradius der Einsteinschen Welt, N = Anzahl der Elektronen oder Protonen) und den atomaren (e = Elementarladung, m_e und m_p = Masse von Elektron bzw. Proton, h = Plancksches Wirkungsquantum) abzuleiten, so sind wir uns selbstverständlich vollkommen im klaren darüber, daß wir, eben wegen des Fehlens einer einheitlichen Theorie, niemals einen zwingenden Beweis vorbringen können und nicht so sehr unsere Überlegungen als die zahlenmäßige Übereinstimmung den unten abgeleiteten Formeln eine Rechtfertigung geben. Wir wollen nur untersuchen, was für Aussagen wir mit unseren heutigen Kenntnissen bereits gewinnen können, wenn wir von der Relativitätstheorie nur den Begriff der Raumkrümmung und von der Quantentheorie die Existenz von elementaren Unschärfen benutzen.

Wir müssen uns zunächst überlegen, wie sich überhaupt derartige Relationen herleiten lassen. Dies ist offenbar nur möglich, wenn man z. B. irgendeine der das Weltall charakterisierenden Größen mit einer

Elementarpartikel ausmißt: hier zeigt sich ein wesentlicher Punkt, der uns als Bindeglied zur Quantentheorie dienen wird. Denn es ist, eben weil wir eine Partikel als Meßobjekt benutzen müssen, grundsätzlich unmöglich, das ganze Universum zu untersuchen — mit dem Probekörper können wir höchstens den Rest des Universums ausmessen. Das bedeutet aber eine prinzipielle Unmöglichkeit, im Universum mit den Hilfsmitteln, die uns dieses zur Verfügung stellt (nämlich N Elektronen und N Protonen) wirklich genaue Messungen auszuführen. Dies gilt, wie wir hervorheben müssen, ganz unabhängig von den Quantengesetzen, denen die Elementarpartikel unterliegen, wird uns aber als Brücke zu jenen dienen können.

Überlegen wir uns speziell die Möglichkeit einer Messung des Krümmungsradius R. Aus der Relativitätstheorie wissen wir, daß im Mittel die Masse M des Universums auf der dreidimensionalen Oberfläche einer vierdimensionalen Kugel gleichmäßig verteilt ist, so daß ihr Schwerpunkt mit dem Mittelpunkt dieser Kugel zusammenfällt. Die Messung des Krümmungsradius kann daher zurückgeführt werden auf die Bestimmung des Schwerpunkts der Weltmasse, der wieder durch die Angabe der Lagekoordinaten aller $2N$ Partikel gegeben ist. Wir könnten also eine Partikel als Sonde nehmen und mit ihr die Lage aller anderen bestimmen; diese Ausmessung des Restes des Universums liefert uns einen angenäherten Wert für die Lage des Schwerpunkts der gesamten Welt. Unsere Aufgabe ist aber, möglichst genau zu messen; das werden wir dann getan haben, wenn wir nacheinander alle $2N$ Partikel einmal als Sonde benutzen und so $2N$mal die Lage des Schwerpunkts von $(2N-1)$ Teilchen ermitteln. Unsere möglichst korrekte Messung liefert also $2N$ Meßwerte für die gesuchte Koordinate und wir haben, im üblichen Sinne, als wahrscheinlichsten Wert für die Lage des Schwerpunkts den Mittelwert dieser Zahlen aufzufassen. Über die Lage dieser Meßwerte können wir weitere Aussagen machen: wenn m die Masse der „Sonde" ist, hat der Schwerpunkt des „Restes" vom wahren Schwerpunkt den Abstand

$$\delta = R\frac{m}{M-m} \sim R\frac{m}{M}. \tag{1}$$

Unsere Meßwerte liegen demnach auf den dreidimensionalen Oberflächen vierdimensionaler Kugeln vom Radius δ_e oder δ_p gemäß

$$\delta_e = R\frac{m_e}{M_n} = \frac{R}{N}\frac{m_e}{m_n} \quad \text{oder} \quad \delta_p = R\frac{m_p}{M_n} = \frac{R}{N}\frac{m_p}{m_n} \tag{1a}$$

($m_n = m_e + m_p = M/N =$ Neutronenmasse), je nachdem ob die Sonde ein Elektron oder ein Proton war. Der Mittelwert, der die wahrscheinlichste

Lage des Schwerpunkts angibt, fällt daher zusammen mit dem Mittelpunkt dieser Kugeln. Ihm kommt aber nach den fundamentalen Gesetzen der Fehlerrechnung ein mittlerer Fehler Δ gemäß

$$\Delta^2 = \frac{\Sigma \delta^2}{2N(2N-1)} \tag{2}$$

zu. Einsetzen aus (1a) liefert

$$\Delta^2 = \frac{R^2}{2N^2(2N-1)} \frac{m_e^2 + m_p^2}{m_n^2} \sim \frac{R^2}{4N^3} \tag{2a}$$

oder

$$\Delta = \frac{R}{2N\sqrt{N}}. \tag{3}$$

Es ist also unmöglich, die Lage des Schwerpunkts genauer als bis auf einen Fehler Δ anzugeben, oder besser gesagt, es ist sinnlos, den Schwerpunkt exakt lokalisieren zu wollen, wenn man ihn nur mit den Hilfsmitteln bestimmt, die uns unsere Welt liefert: seine Lagekoordinate ist in diesem System nur bis auf eine Unsicherheit Δ definiert. Diese Tatsache folgt also ohne jede Quantentheorie rein aus der Endlichkeit der Anzahl der Elementarpartikel. Es liegt aber auf der Hand, daß sie mit der quantentheoretischen Unschärfe zu verbinden ist und daß so die Quanteneigenschaften mit der endlichen Zahl der Elektronen und Protonen der Welt verknüpft sind.

Auch die Quantentheorie liefert ja eine ganz analoge Aussage, wie wir sie aus der Endlichkeit der Teilchenzahl in der Welt schlossen: nach ihr ist die Lokalisierung des Schwerpunkts einer Masse m allgemein nur bis auf eine Unsicherheit Δ_m gemäß der Formel

$$\Delta_m = \frac{h}{m \cdot c} \tag{4}$$

möglich[1]). Wenden wir nun (4) auf den Schwerpunkt der Welt an, so ergibt sich die gewünschte Relation

$$\frac{h}{M \cdot c} = \frac{R}{2N\sqrt{N}}, \tag{5}$$

die wir in der Form

$$h = \frac{M \cdot c \cdot R}{2N\sqrt{N}} \tag{6}$$

schreiben, weil sie sich in dieser Gestalt sowohl zur Diskussion als auch zum Vergleich mit der Erfahrung besser eignet. Setzen wir zur Prüfung die heute

[1]) Literaturangaben über elementare Unschärfen z. B. bei W. Glaser und K. Sitte, ZS. f. Phys. **87**, 674, 1934.

als verläßlichst geltenden Werte ein: $M = 2{,}14 \cdot 10^{55}$ g, $R = 1{,}02 \cdot 10^{27}$ cm und $N = 1{,}29 \cdot 10^{79}$ nach Eddington[1]), so erhalten wir für h den Wert $7{,}05 \cdot 10^{-27}$. Unsere „Bestimmung des Wirkungsquantums aus den kosmischen Größen" liefert also einen Wert, der sehr befriedigend mit dem wahrscheinlichsten Wert $h = 6{,}544 \cdot 10^{-27}$ nach Birge[2]) übereinstimmt.

Wir wollen Gleichung (5) noch in einer anderen Form anschreiben, die ebenfalls zur Diskussion gut geeignet ist. Durch Multiplikation mit N folgt wegen $M = N \cdot m_n$

$$\frac{h}{m_n \cdot c} = \frac{R}{2\sqrt{N}}, \tag{7}$$

eine Relation, die große Ähnlichkeit hat mit der von Eddington[3]) und Haas[4]) angegebenen Beziehung

$$\frac{e^2}{m_e \cdot c^2} = \frac{R}{\sqrt{N}}, \tag{8}$$

nur enthält (7) den „Neutronenradius" $h/m_n \cdot c$ statt des „Elektronenradius" $e^2/m_e \cdot c^2$, aber diese stimmen ja bekanntlich bis auf einen kleinen Zahlenfaktor überein. Gleichung (8) wurde übrigens so ausgesprochen, daß die Oberfläche einer mit dem Weltradius beschriebenen Kugel gleich sein soll der Summe der Oberflächen aller Elektronen und es wurde mancher Versuch gemacht, eine Begründung dieser empirisch gefundenen Gleichung herzuleiten, doch kann keine von ihnen befriedigen. Unsere Gleichung (7) dagegen ließe sich in der Weise interpretieren, daß die elementaren Unschärfen in einer vollkommenen Theorie als Folge der Raumkrümmung auftreten sollten.

Wir betrachten nun wieder Gleichung (6). Eine ganz ähnliche Beziehung steht bei Haas[5]). Setzt man nämlich in seinem Sinne N gleich dem Verhältnis der Oberflächen von Welt zu Elektron, so ist $N\sqrt{N}$ das entsprechende Volumenverhältnis und er zeigt dann, daß die „Weltwirkung" $M \cdot c \cdot R$, dividiert durch dieses Volumenverhältnis, bis auf einen unwesentlichen Zahlentaktor gleich h wird. Man könnte demnach sagen, daß „Weltwirkung" und „atomare Wirkung" pro Volumeneinheit dieselbe Größe darstellen, oder daß sich die Weltwirkung durch Addition der atomaren pro Volumeneinheit ergibt. Man sieht jedenfalls, daß die bei Haas als selbständige Relation auftretende Gleichung (6) nur eine Folge von (7) oder (8) ist.

---

[1]) A. S. Eddington, Dehnt sich das Weltall aus? S. 99. Stuttgart-Berlin 1933. — [2]) R. T. Birge, Phys. Rev. **43**, 620, 1932. — [3]) A. S. Eddington, Proc. Phys. Soc. London **44**, 1, 1932. — [4]) A. Haas, Wien. Anz. 1930, Nr. 16, 1932, Nr. 11. — [5]) A. Haas, Naturwissensch. **20**, 906, 1932.

Allerdings ist nicht ganz verständlich, welche Bedeutung der „Weltwirkung" $M \cdot c \cdot R$ zukommt.

Gleichung (6) ist besonders gut geeignet, den oben angedeuteten Zusammenhang zwischen der Endlichkeit der Anzahl der Elementarpartikel und den Quantenphänomenen zu illustrieren: aus $N \to \infty$ folgt $h \to 0$, es gibt also keine Quantentheorie mehr. (Gesamtmasse und Krümmung, also mittlere Dichte, sind als konstant vorausgesetzt.) Unendliches N bedeutet aber Übergang zu kontinuierlicher Massenverteilung und wir haben wieder den Anschluß an die bekannte Tatsache, daß die Quantentheorie für einen kontinuierlichen Körper nichts bedeutet. Die Quanteneigenschaften hängen demnach bei vorgegebener Gesamtmasse und Krümmung der Welt nur — und in einfacher Weise — von der Zahl der Elementarpartikel dieser Welt ab.

Zum Schluß sei nochmals hervorgehoben, daß wir durch unsere Überlegungen nicht mehr bezwecken wollen, als eine Anregung zu geben. Es ist selbstverständlich, daß die Lösung des Rätsels der Zusammenhänge zwischen Mikro- und Makrokosmos einer umfassenden Theorie vorbehalten bleiben muß und nicht durch unsere elementaren Überlegungen in Angriff genommen werden kann. Immerhin aber ist es gewiß interessant, daß so einfache Gedankengänge zu einer so überraschend guten Übereinstimmung führen, wie sie Gleichung (5) aufweist — ein Zufall ist bei den unvorstellbar kleinen Größenordnungen kaum glaubhaft —, und es ist wohl als sicher anzunehmen, daß die umfassende Theorie eine Relation der Gestalt (5), wenn auch vielleicht mit ganz anderer Begründung, auch enthalten wird. Darum schien uns unsere elementare Beweisführung dennoch der Veröffentlichung wert.

Prag, im Januar 1934.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt Nr. 36.)

Polarisationseffekt der Helium-*D*-Terme. Dipol- und Quadrupoleffekt.

Von **Egil A. Hylleraas** in Bergen.

(Eingegangen am 10. Januar 1934.)

Es wird gezeigt, daß das Quadrupolmoment des Atomrumpfes einen merklichen Einfluß auf die Rydberg-Korrektion der Helium-*D*-Terme hat.

Wie bekannt, hat man bei den Energietermen der Zweielektronenprobleme drei Effekte zu unterscheiden, die unvollkommene Abschirmung der Kernladung durch das innere Elektron, den Austausch der beiden Elektronen und die Polarisation des Atomrumpfes durch das äußere Elektron.

Bei Helium hat Verfasser die beiden ersten Effekte für sämtliche Termsysteme und, wenigstens im Prinzip, für beliebige Quantenzahlen in befriedigender Weise berechnen können[1]). Es muß jedoch bemerkt werden, daß ein kleiner Anteil des Austausches, der als eine Art von Koppelung zwischen Austausch und Polarisation zu deuten ist, nur qualitativ abgeschätzt werden konnte. Aus besonderen Gründen kommt dieser sekundäre Austauscheffekt hauptsächlich bei den *S*- und *D*-Termen in Frage, bei den *P*-Termen, *F*-Termen usw. ist er in erster Näherung gleich Null. Man kann ihn auch als einen verschiedenen Polarisationseffekt der Para- und Orthoterme deuten, wobei die Tatsache deutlicher zum Ausdruck kommt, daß seine Berechnung von einer vollkommeneren Beherrschung des Problems der Polarisation abhängt.

Die Polarisation selbst ist, trotz ihrer anschaulichen Deutung, rechnerisch am schwierigsten zu behandeln, und die früheren derartigen Rechenversuche[2]) sind, wie ich hervorgehoben habe, nicht als strenge Berechnungen sondern als Abschätzungen zu verstehen.

Es soll hier kurz über den Versuch einer strengen Berechnung der Polarisation berichtet werden, und zwar bei den tiefsten Singulett- und Triplett-*D*-Termen von Helium, bei denen der Abschirmungsdefekt schon recht klein ist, so daß grob gesprochen der Fall des reinen Polarisationseffektes vorliegt.

Wir geben zunächst die experimentellen Termwerte an,

$$3^{1,3}D = -\frac{Rh}{[3-0{,}001\,98 \pm 0{,}000\,20]^2}. \qquad (1)$$

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **83**, 739, 1933. — [2]) E. A. Hylleraas, ebenda **66**, 453, 1930; **83**, 739, 1933.

Eine einfache Störungsrechnung liefert, wie ich früher (a. a. O.) angegeben habe,

$$3^{1,3}D = -\frac{Rh}{[3-0{,}00009 \pm 0{,}00035]^2}. \qquad (2)$$

Der mittlere Polarisationseffekt der beiden Terme ist also, in der Rydberg-Korrektion ausgedrückt, $0{,}00198 - 0{,}00009 = 0{,}00189$. Der überwiegenden Rolle der Polarisation entsprechend ist auch der sekundäre Austauscheffekt, die Koppelung zwischen Austausch und Polarisation, recht bedeutend und beträgt $0{,}00035 - 0{,}00020 = 0{,}00015$. Bei der genaueren Berücksichtigung der Polarisation wird diese Frage recht schnell befriedigend geklärt und soll uns hier nicht viel mehr aufhalten. Die Berechnungen schwanken etwa zwischen 0,00013 und 0,00017, der zum Schluß gefundene Wert 0,00017 entspricht einem totalen Austauscheffekt von $\pm 0{,}00018$. Es ist aber dabei das Variationsverfahren auf die Berechnung der mittleren Polarisation der beiden Terme angewandt und der Austausch nachher als Korrektion hinzugefügt. Eine sorgfältige getrennte Durchrechnung der beiden Terme hätte sicher einen noch genaueren Wert liefern können[1]). Hier soll uns aber in erster Linie die Polarisation selbst beschäftigen.

Wir betrachten nun den speziellen Fall, daß die azimutale Gruppenquantenzahl gleich 2, die magnetische Gruppenquantenzahl gleich Null ist. Dann können wir die Eigenfunktion in folgender Weise ausdrücken.

$$\Psi = \Psi \pm \overline{\Psi}, \quad \Psi = \varphi(r_1, r_2, \vartheta)\, P_2(\cos\vartheta_2) + F(r_1, r_2, \vartheta)\,[\cos\vartheta_1 \cos\vartheta_2 - \tfrac{1}{2}\sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)], \qquad (3)$$

wobei $\overline{\Psi}$ aus Ψ durch Vertauschung der Elektronenkoordinaten hervorgeht. ϑ ist der Winkel zwischen den Radiusvektoren r_1 und r_2. Die von ϑ_1, ϑ_2, φ_1 und φ_2 abhängigen Faktoren drücken die Tatsache aus, daß der Drehimpuls 2 in zweierlei Weise zustandekommen kann, entweder dadurch, daß das eine Elektron sich im Quantenzustande $l = 2$, das andere sich im Zustande $l = 0$, oder aber daß beide sich im Zustande $l = 1$ befinden. Im letzteren Falle müßten aber beide Hauptquantenzahlen größer als 1 sein, welches einem doppelt angeregten Term entspricht. Die Funktion $F(r_1, r_2, \vartheta)$ ist daher in erster Näherung gleich Null. Die simultanen Gleichungen, die die beiden Funktionen φ und F verbinden[2]), zeigen weiter, daß die Funktion F erst durch den von ϑ abhängigen Teil der Funktion φ

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Anwendung der durch Gleichung (12) gegebenen Verbesserung des Störungsgliedes liefert in Verbindung mit der getrennten Behandlung der beiden Terme den Wert 0,00016 des Koppelungsgliedes. — [2]) Vgl. die wohlbekannte Behandlung der *P*-Zustände von G. Breit, Phys. Rev. **35**, 569, 1930.

„angeregt" wird. Der Gang der Rechnung würde also sein, zunächst die gewöhnliche Polarisation und nachher diesen sekundären „F-Effekt" zu berücksichtigen. Genaue Berechnungen zeigen aber, daß letzterer eine kaum merkbare Rolle spielt und daß sein Beitrag zur Rydberg-Korrektion höchstens ein paar Einheiten in der fünften Dezimale bedeutet. Infolgedessen macht es keinen merklichen Unterschied, ob wir Ψ in Übereinstimmung mit Gleichung (3) oder in der einfacheren Form,

$$\Psi = \varphi(r_1, r_2, \vartheta)\, P_2(\cos\vartheta_2), \tag{4}$$

ansetzen und auf diese Funktion das Variationsverfahren anwenden.

Die Abhängigkeit der Funktion φ von ϑ drücken wir nun folgendermaßen aus:

$$\varphi(r_1, r_2, \vartheta) = \varphi_0(r_1, r_2) + \varphi_1(r_1, r_2)\, P_1(\cos\vartheta) + \varphi_2(r_1, r_2)\, P_2(\cos\vartheta) + \cdots, \tag{5}$$

wobei, bis auf einen Normierungsfaktor und in der Längeneinheit $a_H/2$ ausgedrückt,

$$\varphi_0(r_1, r_2) = r_2^2\, e^{-r_1 - \frac{r_2}{6}}. \tag{6}$$

Bei großen Werten von r_2 und kleinen Werten von r_1 ist

$$\varphi_1 = f_1\, \varphi_0,\ f_1 = -\frac{\frac{1}{2} r_1 + \frac{1}{4} r_1^2}{r_2^2}, \tag{7}$$

eine Formel, die übrigens für sämtliche Zustände gültig ist. Bei den S- und P-Zuständen würde eine solche Form von f_1 bei $r_1 > r_2$ überhaupt nicht brauchbar sein, weil φ_1 bei $r_2 = 0$ unendlich wird. Bei den D-Zuständen ist sie wegen des Faktors r_2^2 von φ_0 zwar brauchbar, liefert aber einen sehr schlechten Näherungswert der Energie, sagen wir nur etwa 70 bis 75% des Polarisationseffektes. Man muß daher den Faktor f_1 bei kleinen r_2 abschwächen.

Man könnte geneigt sein, bei $r_2 < r_1$ r_1/r_2^2 durch r_2/r_1^2, r_1^2/r_2^3 durch r_2^2/r_1^3 usw. zu ersetzen, denn die Wellenfunktion bliebe ja dabei stetig und endlich. Man muß aber beachten, daß auch die Ableitungen stetig sein müssen, denn sonst erhält man bei der Anwendung des Greenschen Satzes auf der Trennungsfläche $r_1 = r_2$ von Null verschiedene Flächenintegrale. Die Definition der kinetischen Energie wird daher unsicher und hängt davon ab, ob man sie, sagen wir im Sinne $-\int \psi \Delta \, d\tau$ oder im Sinne $\int (\text{grad}\ \psi)^2\, d\tau$ auffaßt. Man muß daher bei der Abschwächung einen analytischen Ausdruck in r_2 benutzen. In erster Linie bieten sich dann zum Ersatz von r_2^{-2} Ausdrücke wie

$$r_2^{-2}\left[1 - e^{-c r_2}\left(1 + c r_2 + \tfrac{1}{2}(c r_2)^2 + \cdots\right)\right]$$

an, die bei $r_2 \to \infty$ in r_2^{-2} übergehen und bei $r_2 \to 0$ um so rascher gegen Null absinken, je mehr Glieder man mitnimmt und je kleiner man c wählt. Es zeigte sich übrigens bei den praktischen Berechnungen, daß schon der Ausdruck

$$r_2^{-2}\,(1 - e^{-c r_2})$$

mit Variation von c eine hinreichend gute Abschwächung leistete, und daß die Berücksichtigung weiterer Glieder wie cr_2, $\frac{1}{2}(cr_2)^2$ usw. nur eine Komplikation der Berechnungen ohne merkbare Verbesserung derselben bedeutete. Auch andere einfache Faktoren wie z. B.

$$e^{-c r_2} \quad \text{und} \quad r_2^{-1} e^{-c r_2}$$

konnten mit ungefähr gleichem Grad von Genauigkeit zum Ersatz von r_2^{-2} benutzt werden. Das hängt wohl damit zusammen, daß eine Potenz von r_2 auf einer kürzeren Strecke durch eine Exponentialfunktion ersetzt werden kann, und im obigen Falle ist natürlich eine gute Übereinstimmung der beiden Faktoren etwa bei $r_2 = 2 \cdot 3^2 = 18$, d. h. im Gebiet des dritten Bohrschen Kreises, die Hauptsache. $e^{-c r_2}$ und $r_2^{-1} e^{-c r_2}$ haben aber beide gegenüber r_2^{-2} den Vorteil des langsameren Anwachsens bei $r_2 \to 0$.

Das Endergebnis war also, daß es auf die Rechenmethode selbst oder auf die Form des Abschwächungsfaktors nicht so sehr ankommt. Das war um so merkwürdiger, als eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert der Polarisation nicht zu erreichen war. Die Polarisation ist, wie schon angegeben, 0,00189 und sämtliche Rechnungen lieferten als Maximumbetrag nur 0,00174[1]).

Es blieb also nichts anderes übrig, als die den weiteren Gliedern der Entwicklung (5) entsprechenden Multipoleffekte, *in erster Linie den Quadrupoleffekt, für die obige Differenz verantwortlich zu machen*. In der Tat gibt auch schon das dritte Glied mit $P_2(\cos\vartheta)$ eine recht gute Rechenschaft für die vorhandene Differenz. Eine grobe Abschätzung deutete zunächst auf einen Wert 0,00013 des Quadrupoleffektes und auf einen Wert 0,00007 des Sechstopoleffektes hin. Bei genaueren Berechnungen wurden jedoch die beiden Werte wieder auf 0,00008 bzw. 0,00001 herabgedrückt, so daß ein Betrag von etwa 0,00006 noch unerklärt bleibt[1]). Es ist zu bemerken, daß bei diesen höheren Effekten die Berechnungen noch umständlicher waren, und es ist wohl möglich, daß die beiden letzten Werte durch hinreichend scharfe Rechnungen noch verbessert werden könnten. Wie nun auch diese Differenz 0,00006 auf die einzelnen Effekte, Abschirmungs-, Dipol-, Quadrupol-, Sechstopol- und den vernachlässigten „*F*"-Effekt zu verteilen ist, so steht doch fest, daß der Quadrupoleffekt wenigstens 4% der Rydberg-Korrektion ausmacht.

[1]) Vgl. die spätere Anmerkung.

Ich erlaube mir die Bemerkung, *daß die merkliche Rolle der höheren Multipoleffekte sehr überraschend ist. Soweit mir bekannt ist, sind sie auch bis jetzt bei theoretischen Berechnungen außer Betracht gelassen.*

Die endgültige theoretische Formel, die mit der Formel (1) zu vergleichen ist, wird also nach diesen Rechnungen[1])

$$\left.\begin{aligned} {}^{3}{}^{3}D &= -\frac{Rh}{[3-\delta_1 \pm \delta_2]^2} = -\frac{Rh}{[3-0{,}00192 \pm 0{,}00018]^2}, \\ \delta_1 &= \underset{\text{Absch.}}{0{,}00009} + \underset{\text{Dipoleff.}}{0{,}00174} + \underset{\text{Qu. eff.}}{0{,}00008} + \underset{\text{S. eff.}}{0{,}00001} = 0{,}00192. \\ \delta_2 &= \underset{\text{Austausch.}}{0{,}00035} - \underset{\text{Pol. Aust.}}{0{,}00017} = 0{,}00018. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Es soll zum Schluß bemerkt werden, daß bei großen r_2 die Entwicklung (5) folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\varphi(r_1, r_2, \vartheta) = \varphi_0 + \sum_n \varphi_n P_n(\cos\vartheta),$$

$$\varphi_n = f_n \varphi_0, \; f_n = -\frac{1}{2}\,\frac{\frac{1}{n} r_1^n + \frac{1}{n+1} r_1^{n+1}}{r_2^{n+1}}. \quad (9)$$

Wir bemerken nun, daß

$$\frac{r_1}{n} = \int_0^{r_1} r_1^{n-1}\,\mathrm{d}r_1, \quad \frac{r_1^{n+1}}{n+1} = \int_0^{r_1} r_1^n\,\mathrm{d}r_1$$

und indem wir die Operatoren $\frac{1}{2}\int_0^{r_1}\frac{\mathrm{d}r_1}{r_1}$ und $\frac{1}{2}\int_0^{r_1}\mathrm{d}r_1$ auf die Reihenentwicklung von $(r_1^2 - 2r_1 r_2\cos\vartheta + r_2^2)^{-1/2}$ bzw. auf die Funktion selbst anwenden, können wir die Funktion φ, Gleichung (9), folgendermaßen zusammenziehen,

$$\left.\begin{aligned} \varphi(r_1, r_2, \vartheta) &= \varphi_0(r_1, r_2)(1+f), \\ f &= \frac{1}{2}\left[\frac{r_1}{r_2} - \log\frac{\sqrt{r_1^2 - 2r_1 r_2\cos\vartheta + r_2^2} + r_1 - r_2\cos\vartheta}{r_2(1-\cos\vartheta)}\right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_2}\log\frac{\sqrt{r_1^2 - 2r_1 r_2\cos\vartheta + r_2^2} + r_2 - r_1\cos\vartheta}{2r_2}\right], \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{r_1}{r_2} - \log\frac{r_{12} + r_2 + r_1}{r_{12} + r_2 - r_1} + \frac{1}{r_2}\log\frac{(r_{12} + r_2 + r_1)(r_{12} + r_2 - r_1)}{4r_2^2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Anwendung der durch Gleichung (12) gegebenen Verbesserung in Verbindung mit einem geeigneten Abschwächungsfaktor bei $r_2 \to 0$, etwa $\left(1 - e^{-0{,}7\frac{r_2}{3}}\right)$, liefert die sehr befriedigende Verbesserung,

$$\delta_1 = \underset{\text{Absch.}}{0{,}00009} + \underset{\text{Dipoleff.}}{0{,}00175} + \underset{\text{Qu. eff.}}{0{,}00010} + \underset{\text{S. eff.}}{0{,}00002} = 0{,}00196,$$

$$\delta_2 = \underset{\text{Austausch.}}{0{,}00035} - \underset{\text{Pol. Aust.}}{0{,}00016} = 0{,}00019.$$

Die Funktion f genügt in den beiden Formen bzw. den Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned}&\left\{\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}+\frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1}-2\frac{\partial}{\partial r_1}+\frac{1}{r_1^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}+\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right]\right\}f=\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_2},\\&\left\{\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}+\frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1}-2\frac{\partial}{\partial r_1}+\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}+\frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}}\right.\\&\left.+\frac{r_1^2+r_{12}^2-r_2^2}{r_1 r_{12}}\left[\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}-\frac{\partial}{\partial r_{12}}\right]\right\}f=\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_2},\end{aligned}\right\}\quad(11)$$

ganz abgesehen davon, ob r_1 kleiner oder größer als r_2 ist. Gleichung (11) stellt die Störungsgleichung der Eigenfunktion beim festgehaltenen äußeren Elektron dar und bezieht sich im übrigen auf sämtliche einfach angeregte Zustände und nicht auf die *D*-Zustände allein. Die Funktion f der Gleichung (10) liefert uns auch die richtige Fortsetzung der Einzelfunktionen f_n im Gebiet $r_1 > r_2$, wobei die f_n und ihre ersten Ableitungen die Trennungsfläche $r_1 = r_2$ stetig durchsetzen,

$$\left.\begin{aligned}f_n&=-\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{n}\frac{1}{r_2}+\frac{1}{n+1}+\frac{1}{n+1}\left[\frac{1}{r_2}-\frac{r_2^n}{r_1^{n+1}}\right]+\frac{1}{n}\left[1-\frac{r_2^n}{r_1^n}\right]\right\},\\f_0&=-\frac{1}{2}\left\{(r_1-1)\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)-\left(1-\frac{1}{r_2}\right)\log\frac{r_1}{r_2}\right\},\ \text{bei } r_1>r_2.\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

Das der Kugelfunktion $P_0(\cos\vartheta)$ entsprechende Glied f_0, das bei $r_1 < r_2$ überall gleich Null ist, und das dementsprechend auch bei $r_1 = r_2$ gemeinsam mit seinen ersten Ableitungen den Wert Null hat, deutet einen sekundären Abschirmungseffekt an, der aber, wie es scheint, kaum merkbar ist.

Man sollte meinen, daß diese exakte Fortsetzung der gestörten Eigenfunktion bei $r_1 > r_2$ sogleich auch die nötige „Abschwächung" bei kleinen r_2 leisten würde. Das ist aber nicht der Fall, wenn sie auch einen recht merkbaren Fortschritt bedeutet[1]). Der durch die nur bei sehr großen r_2 erlaubte „Festhaltung" des äußeren Elektrons hervorgerufene Fehler kann natürlich nicht durch eine exakte Lösung der so entstandenen vereinfachten Störungsgleichung kompensiert werden. Bei der direkten Anwendung der Funktion (10), die sogleich sämtliche Effekte zweiter Ordnung ausschöpfen würde, muß man deswegen gewisse Änderungen in der Abhängigkeit von r_2 einführen und die Variationsmethode anwenden. Inwieweit sie trotzdem die Beherrschung der Zweielektronenprobleme im allgemeinen fördern kann, soll näher untersucht werden.

Bergen, Januar 1934.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Eine Durchrechnung zeigt, daß auch ohne Abschirmungsfaktor der Dipoleffekt etwa von 0,00136 auf 0,00164 verbessert wird.

Über die Lichtabsorption der Metalle.

Von **Alexander Smakula** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1934.)

Als Fortsetzung der ersten Arbeit wird die Absorption weiterer sieben Metalle untersucht. Durch die Einführung der molaren Absorptionskonstante ergibt sich eine Beziehung zwischen der Absorption und dem chemischen Verhalten der Metalle. Aus der Höhe der Absorption wird die Zahl der freien Elektronen abgeschätzt. Ähnlich wie bei Kupfer, Silber und Gold treten auch hier kleine Absorptionsmaxima auf, die in einem einfachen Zusammenhang mit dem atomaren Leitvermögen stehen.

Während spektroskopische Untersuchungen an Gasen und Flüssigkeiten (Lösungen) eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Erforschung der Atom- bzw. Molekülstruktur bilden, sind sie auf feste Körper nur wenig angewandt worden. Der Grund liegt darin, daß bei den festen Körpern die Absorptions- bzw. Emissionsvorgänge durch die Nachbaratome stark beeinflußt werden. Die Verhältnisse werden demnach viel komplizierter als bei Gasen.

Eine zweite Schwierigkeit ist experimenteller Natur. Man ist bei den optischen Untersuchungen an festen Körpern auf Oberflächen oder auf dünne Schichten angewiesen. Beide sind aber nicht streng reproduzierbar zu erhalten. Wegen dieser Schwierigkeiten sind verhältnismäßig wenig optische Untersuchungen an festen Körpern angestellt worden. Erst in der letzten Zeit haben die Untersuchungen[1]) an nichtleitenden festen Körpern zu wichtigen Ergebnissen geführt.

Bei Metallen schienen die spektroskopischen Untersuchungen zu versagen. Man hat gefunden, daß alle Metalle im ultraroten, sichtbaren und ultravioletten Gebiet kontinuierlich absorbieren, hier und da kleine Absorptionsschwankungen aufweisen und im allgemeinen sehr schlecht reproduzierbare Meßwerte geben. Wenn auch die optischen Konstanten vieler Metalle im ultraroten, sichtbaren und zum Teil auch ultravioletten Gebiet bestimmt wurden, so haben diese Untersuchungen keinen wesentlichen Beitrag zur Erklärung des metallischen Zustandes geliefert. Den einzigen Erfolg hatten nur Hagen und Rubens durch die Feststellung, daß im langwelligen Ultrarot (oberhalb 10 μ) das Reflexionsvermögen der Metalle parallel zur spezifischen Leitfähigkeit geht, was auch aus der Maxwellschen Theorie folgt.

---

[1]) Siehe z. B. R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

Die meisten Untersuchungen wurden an polierten Oberflächen angestellt. Heute wissen wir aus Elektronenbeugungsversuchen[1]), daß durch Polieren die Oberfläche des Metalls nicht mehr kristallin bleibt. Dazu kommt noch die Gefahr der Verunreinigung. Die an polierten Oberflächen bestimmten optischen Konstanten können kaum denen des kristallinen Metalls entsprechen.

In der letzten Zeit wurden Metalle immer mehr in Form dünner Schichten untersucht. Aber gerade diese Untersuchungen geben die größten Schwankungen. Der Grund ist folgender:

Dünne Schichten werden entweder durch Kathodenzerstäubung oder durch Verdampfen hergestellt. Dabei können sie sehr leicht in überwiegend kolloider (amorpher) Form auftreten. Solche kolloide (amorphe) Schichten zeigen aber ein ganz anderes Absorptionsverhalten als kristalline im ultraroten[2]) und im sichtbaren[3]) Gebiet. Außerdem ist auch der elektrische Widerstand bei den kolloiden (amorphen) Schichten viel größer als bei kristallinen[4]).

Der Hauptnachteil bisheriger Messungen besteht aber darin, daß viel zu wenig Punkte gemessen wurden. Meistens liegen die einzelnen Meßpunkte 50 mμ und mehr voneinander entfernt. Dadurch entzogen sich die Feinheiten der Absorption der Beobachtung.

Wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde[3]), besitzen Cu, Ag und Au Absorptionsmaxima, die in ganz regelmäßigen Energieabständen aufeinanderfolgen. Diese Maxima scheinen charakteristisch für den metallischen Zustand zu sein.

Alle drei untersuchten Metalle sind im metallischen Zustande einwertig[5]) und kristallisieren im flächenzentriert kubischen Gitter. Es erschien wichtig, die Untersuchungen auch auf andere mehrwertige Metalle auszudehnen, um festzustellen, ob die bei Cu, Ag und Au gefundenen Gesetzmäßigkeiten eine allgemeine Eigenschaft der Metalle sind, oder nur an eine bestimmte Wertigkeit oder an einen bestimmten Gittertypus gebunden sind.

Als nächstes sollten die zweiwertigen Metalle untersucht werden. Es kamen in Frage Magnesium, Zink, Cadmium. Diese Metalle zeigen aber eine merkwürdige Erscheinung. Sie lassen sich in Form dünner homo-

[1]) F. Kirchner, Erg. d. exakt. Naturwissensch. **11**, 64, 1932; R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933; H. Raether, Naturwissensch. **21**, 547, 1933; Phys. ZS. **34**, 839, 1933. — [2]) Th. Dreisch u. E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 69, 1930. — [3]) A. Smakula, ebenda **86**, 185, 1933. — [4]) J. Kramer u. H. Zahn, Naturwissensch. **20**, 792, 1932. — [5]) E. Vogt, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **11**, 323, 1932.

gener Schichten, die noch durchsichtig sind, nicht aufdampfen. Sie bilden immer an einzelnen Stellen der Quarzplatte, auf die das Metall aufgedampft wird, eine dicke undurchsichtige Schicht, die beim weiteren Aufdampfen in der dicken Form sich über die ganze Quarzplatte ausbreitet. Dieses Verhalten des Mg, Zn und Cd hängt sicherlich mit dem Gittertyp und verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle senkrecht und parallel zur Unterlage zusammen. Alle drei Metalle kristallisieren im Gittertyp der hexagonalen dichtesten Kugelpackung.

Es wurden nach der in der vorigen Arbeit angegebenen Methode folgende Metalle untersucht: Aluminium, Chrom, Mangan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut. Die Absorption eines Metalls wurde immer an mehreren Schichten im Vakuum gemessen, die Reflexion an der Luft. Aber auch an der Luft blieben die Schichten metallisch glänzend und erst nach Tagen zeigten sie eine Abnahme der Reflexion um wenige Prozent.

Es ist in der Metalloptik üblich, den Gang der Absorption in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge durch den Absorptionsindex $\varkappa$ darzustellen, wobei

$$\varkappa = \frac{k\lambda}{4\pi} = \frac{\lambda}{4\pi d} \cdot \ln \frac{J_0 (1 - R)}{J}.$$

(J_0 = die auffallende, J = die durchgelassene Intensität, R = Reflexionsvermögen, λ = die Wellenlänge und d = die Dicke der Schicht, beides in cm gemessen.) Die Absorption verschiedener Metalle wird dabei auf die Schichtdicke 1 c und auf die Frequenz 1 sec^{-1} bezogen. Für die Absorption ist aber immer die Zahl der Atome bzw. Elektronen und deren Übergangswahrscheinlichkeit maßgebend und nicht die Dicke der Schicht. Es ist also richtiger, die Absorptionskonstante auf dieselbe Zahl der Atome zu beziehen, d. h. auf dieselbe Konzentration, wenn man die Absorption verschiedener Metalle vergleichen will. Als Einheit der Konzentration nehmen wir hier 1 Mol pro cm^3. Die Beziehung der Absorptionskonstante auf gleiche Schwingungszahl wurde weggelassen, um dadurch gleiche Definition der Absorptionskonstanten zu erhalten, wie bei Lösungen.

Die hier benutzte Absorptionskonstante k wird, wie folgt, berechnet:

$$k = \frac{M}{s} \frac{1}{d} \ln \frac{J_0 (1 - R)}{J},$$

wobei M = Molekulargewicht und s = spezifisches Gewicht ist. Sie wird als „molare Absorptionskonstante" bezeichnet.

Diese Darstellungsweise der Absorptionskonstante hat noch einen Vorteil. Bestimmt man die Schichtdicke d durch Wägung:

$$d = \frac{g}{s F}$$

g = Gewicht der Schicht in g, F = Fläche in cm², s = spezifisches Gewicht in g/cm³), so fällt das spezifische Gewicht s aus der Formel für die molare Absorptionskonstante heraus. Es ist dann:

$$k = \frac{M}{s}\frac{sF}{g}\ln\frac{J_0}{J} = \frac{MF}{g}\ln\frac{J_0}{J}\ (\mathrm{cm}^2).$$

Man ist jetzt vom Einwand frei, daß das spezifische Gewicht bei dünnen Schichten anders sein könnte, als beim massiven Metall und dadurch die berechnete Schichtdicke und die Absorptionskonstanten falsch wären.

In der Tabelle 1 sind die molaren Absorptionskonstanten der untersuchten Metalle im Gebiet von 700 bis 186 mμ zusammengestellt. Die

Tabelle 1.

Molare Absorptionskonstanten $k \cdot 10^{-6}$ cm².

λ in mμ	Sn	Pb	Al	Sb	Bi	Cr	Mn
700	13,4	10,0	4,69	5,80	15,9	1,07	2,35
690	13,4	10,1	4,35	5,80	15,9	1,07	2,42
680	14,0	10,0	4,54	5,75	16,1	1,05	2,48
670	14,5	10,0	4,53	6,05	16,1	1,05	2,37
660	14,7	10,1	4,42	6,10	16,6	1,07	2,52
650	15,3	10,1	4,40	6,22	16,7	1,04	2,44
640	15,2	10,1	4,34	6,32	16,5	1,09	2,59
630	15,6	10,1	4,50	6,66	16,6	1,10	2,72
620	15,9	10,5	4,53	7,09	16,7	1,12	2,78
610	15,9	10,5	4,47	7,15	15,7	1,10	2,80
600	15,7	10,9	4,25	7,15	15,4	1,14	2,88
590	16,3	10,9	4,23	7,40	15,8	1,17	2,79
580	16,6	11,0	4,36	7,60	15,7	1,15	2,84
570	16,8	11,2	4,31	7,69	16,0	1,13	2,88
560	17,3	11,1	4,15	7,70	15,9	1,10	3,04
550	17,5	11,0	4,18	7,76	15,7	1,18	3,12
540	17,8	10,7	4,05	8,20	16,0	1,15	3,17
530	18,4	10,7	4,24	8,62	16,3	1,19	3,08
520	17,9	10,7	4,30	8,56	15,9	1,19	3,17
510	17,1	11,0	4,24	8,60	15,0	1,23	3,18
500	17,0	10,9	4,17	8,80	14,7	1,33	3,35
490	16,9	11,3	4,22	8,96	14,3	1,35	3,30
480	17,1	11,4	3,87	9,02	14,4	1,37	3,54
470	17,5	11,0	3,86	9,09	14,0	1,36	3,69
460	17,7	11,2	3,98	9,55	13,7	1,41	3,80
450	17,9	11,3	4,05	9,60	13,4	1,41	3,82
440	17,9	11,4	4,03	10,1	13,7	1,42	3,86
430	17,6	11,7	3,86	9,96	13,7	1,40	3,95
420	17,3	11,2	3,88	9,65	13,6	1,48	4,01
410	17,9	11,4	3,97	10,2	14,0	1,48	4,25
400	18,6	13,2	3,90	10,6	14,2	1,61	4,46
390	19,2	12,7	3,98	11,6	14,0	1,63	4,58
380	19,9	12,7	4,18	12,0	13,5	1,63	4,72
370	19,5	13,8	4,42	11,8	14,3	1,74	4,82
365	18,4	14,5	4,55	11,9	14,7	1,69	5,38

λ in mμ	Sn	Pb	Al	Sb	Bi	Cr	Mn
360	18,5	14,8	4,67	11,8	15,3	1,72	5,20
346	18,5	14,6	4,62	12,0	15,4	1,79	5,69
340	18,7	14,7	4,56	12,0	15,2	1,82	5,74
334	18,7	14,8	4,75	12,2	14,6	1,88	5,79
326	18,7	14,9	4,66	13,3	15,1	2,02	6,28
313	20,2	15,0	4,96	14,5	14,8	2,07	6,84
302	20,2	15,4	5,04	14,5	14,9	2,26	7,03
296	20,4	15,8	5,09	14,5	15,3	2,28	7,03
289	20,6	16,1	5,06	14,6	15,3	2,32	7,60
280	20,4	16,9	5,22	14,7	16,4	2,38	7,79
275	21,0	17,3	5,37	16,1	16,5	2,48	7,96
270	21,3	17,3	5,45	17,1	16,5	2,59	8,40
265	23,0	17,7	5,65	17,7	17,4	2,66	8,63
257	23,0	18,1	5,71	18,3	17,7	2,82	8,85
254	23,0	18,9	5,75	18,2	17,7	2,89	8,85
248	23,0	19,0	5,65	18,7	17,6	2,97	9,00
238	23,9	19,1	5,93	18,7	17,9	3,33	9,94
232	26,0	19,2	6,25	19,1	18,6	3,56	10,2
230	26,2	19,2	6,22	19,1	18,9	3,61	10,4
226	26,6	19,5	6,35	21,8	19,2	3,85	10,6
219	26,8	19,6	6,55	23,0	20,2	4,32	10,7
214	27,3	20,0	6,70	23,2	20,7	4,43	11,5
208	27,7	20,5	6,77	23,0	20,3	4,42	11,9
199	28,4	21,8	6,92	23,2	21,0	4,70	12,4
193	28,6	22,0	7,06	23,2	21,2	5,60	12,4
186	30,5	22,1	7,40	23,6	21,8	5,76	12,5

Fig. 1 bis 4 stellen den Verlauf der Absorptionskonstanten graphisch dar. Die Schwankungen der Absolutbeträge der Absorptionskonstanten, die an verschiedenen Schichten erhalten wurden, blieben unter 10%. Die relative Genauigkeit der einzelnen Meßpunkte beträgt 1 bis 2%, wie man aus den Figuren sieht.

In der Bestimmung der Lagen der Minima können die Fehler bis zu 5% auftreten. Die Ungenauigkeit kommt dadurch, daß die Banden nur

Tabelle 2.

Die Wellenlängen der Absorptionsminima von je zwei Schichten desselben Metalls.

Sn		Pb		Al		Sb		Bi		Cr		Mn	
600	610	610	610	600	620	650	650	580	570	630	630	650	650
500	510	530	540	540	560	560	570	460	450	540	530	580	590
420	410	450	460	470	490	480	490	380	370	430	430	510	505
340	340	380	380	400	420	415	420	310	300	340	350	430	420
290	280	320	320	340	340	340	340	245	240	305	300	370	360
240	240	265	275	290	280	280	280	200	200	280	275	330	330
205	205	215	215	240	240	230	225			245	245	295	295
				200	200	190	190			225	220	275	270
										205	200	250	255
												220	225

sehr schwach ausgeprägt sind. Außerdem lassen sich die einzelnen Schichten doch nicht vollkommen gleich herstellen. In der Tabelle 2 sind zur Orientierung die Wellenlängen der Minima von je zwei verschiedenen Schichten der untersuchten Metalle zusammengestellt.

Man sieht, daß sowohl die Höhe wie der Verlauf der Absorptionskonstanten ziemlich stark von Metall zu Metall variiert. Im allgemeinen nimmt die Absorption nach kurzen Wellen zu. Sehr auffallend ist die

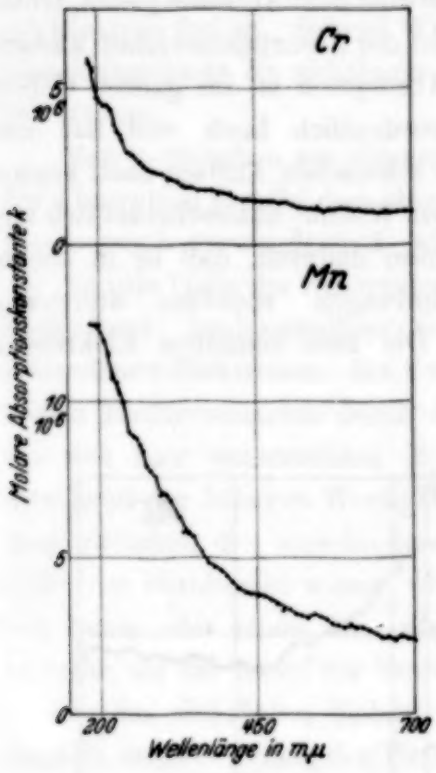


Fig. 1. Absorption von Chrom und Mangan.

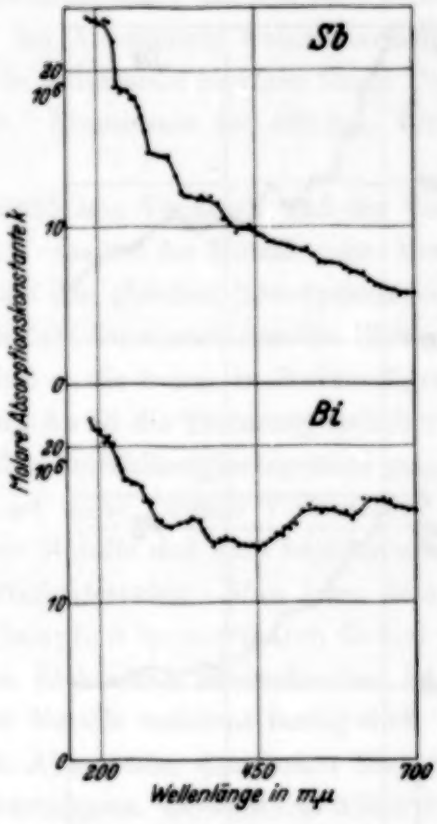


Fig. 2. Absorption von Antimon und Wismut.

Absorption von Chrom und Mangan: beide Metalle haben eine sehr schwache Absorption im Sichtbaren und einen sehr starken Anstieg nach kurzen Wellen. Bei 200 mμ ist k rund fünfmal so groß wie bei 700 mμ. Sowohl Chrom wie Mangan besitzen mehrere Wertigkeitsstufen. Chrom ist 2-, 3- 6- und 7wertig, Mangan 2-, 3-, 4-, 6- und 7wertig. Man kann sich den starken Anstieg der Absorption nach kurzen Wellen am einfachsten dadurch erklären, daß im kurzwelligen Gebiet viel mehr Elektronen absorbieren als im sichtbaren.

Denselben Absorptionsverlauf zeigen die ferromagnetischen Metalle Fe, Co und Ni, deren Absorption im sichtbaren Gebiet sehr schwach ist

und nach kurzen Wellen stark zunimmt. Die schwache Absorption dieser Metalle im sichtbaren Gebiet deutet darauf hin, daß sie im metallischen Zustand entweder nur ein freies Elektron pro Atom haben, oder sogar noch weniger. Dieses Absorptionsverhalten der ferromagnetischen Metalle hängt wahrscheinlich mit ihren magnetischen Eigenschaften zusammen.

Ähnlich verhält sich Antimon, das 3- und 5wertig sein kann. Nur ist der Anstieg bei Antimon etwas schwächer als bei Chrom und Mangan.

Wismut steht in seinen Wertigkeitsstufen dem Antimon gleich, trotzdem ist der Absorptionsverlauf anders. Die Absorption ist im ganzen Gebiet außerordentlich hoch und hat nur einen schwachen Anstieg nach kurzen Wellen. Wismut unterscheidet sich von Antimon dadurch, daß es in seinen Verbindungen meistens dreiwertig ist. Die zwei nächsten Elektronen

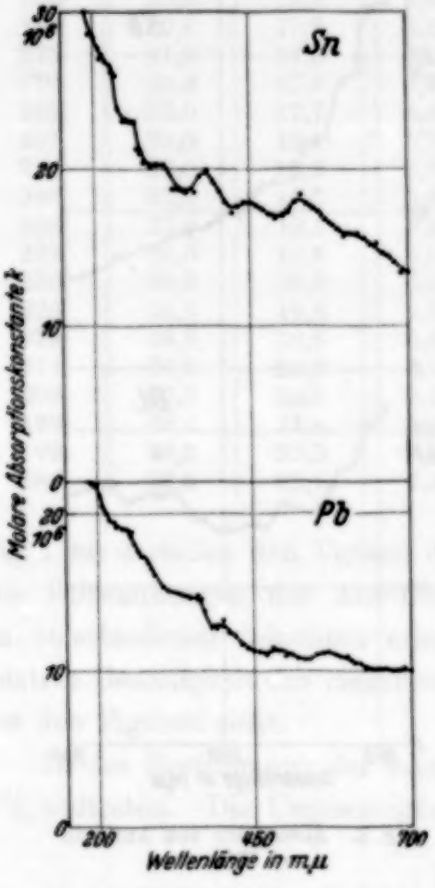


Fig. 3. Absorption von Zinn und Blei.

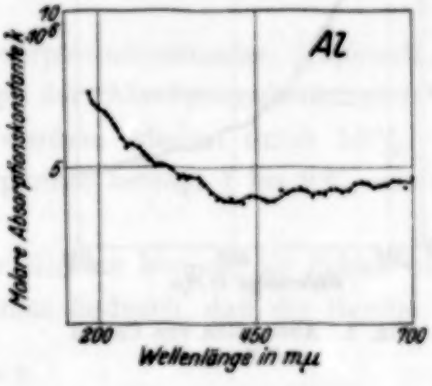


Fig. 4. Absorption von Aluminium.

werden bei Wismut stärker gebunden sein als bei Antimon. Dadurch kann man sich den schwächeren Anstieg der Absorption beim Wismut im kurzwelligen Gebiet erklären. Da Wismut im sichtbaren Gebiet viel stärker absorbiert als Antimon, ist es wahrscheinlich, daß Wismut mehr freie Elektronen hat als Antimon. Auch das elektrische Verhalten des Wismuts nimmt ja eine besondere Stelle ein.

Zinn und Blei sind in ihrem Absorptionsverlauf sehr ähnlich, wie es auch ihrem chemischen Verhalten entspricht. Die Absorption bei Zinn ist

nur beträchtlich stärker als die des Bleies. Bei Zinn sind die vierwertigen anorganischen Verbindungen stabiler als die zweiwertigen. Bei Blei ist es umgekehrt. Es liegt die Vermutung nahe, daß Blei im metallischen Zustand nur zwei, Zinn dagegen vier Elektronen frei hat. Auch die Kristallisation beider Metalle in verschiedenen Gittertypen spricht dafür, daß sie ungleiche Anzahl freier Elektronen haben.

Die Absorption des Aluminiums ähnelt in ihrem Verlauf am meisten der des Wismuts. Nur ist die Absorption ungefähr dreimal schwächer als bei Wismut. Das spricht dafür, daß bei Aluminium wahrscheinlich nur ein Elektron frei ist. Sowohl Wismut wie Aluminium besitzen flache Durchlässigkeitsgebiete im sichtbaren Gebiet. Aluminium bei 420 mμ, Wismut bei 450 mμ.

Man sieht schon aus diesem oberflächlichen Vergleich, daß der Verlauf der Absorption parallel dem chemischen Verhalten der Metalle geht: Metalle, die chemisch verwandt sind, zeigen auch den gleichen Absorptionsverlauf.

Für die Höhe der Absorption ist die Zahl der absorbierenden Elektronen maßgebend. Im langwelligen Gebiet sind es die freien, im kurzwelligen die gebundenen Elektronen. Bei Cu, Ag und Au ist die Trennung zwischen den beiden Elektronenarten durch die großen Durchlässigkeitsgebiete gegeben. Bei den hier untersuchten Metallen ist diese Grenze verwaschen, entsprechend der höheren Wertigkeit dieser Metalle und dem leichteren Übergang zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen. Man kann demnach nicht von vornherein wissen, ob die Absorption im sichtbaren Gebiet noch den freien oder schon den gebundenen Elektronen zuzuschreiben ist, um so mehr, als die Ionen der betreffenden Metalle meistens farbig sind. Daß es sich im sichtbaren Gebiet um die Absorption der freien Elektronen handelt, zeigt der Gang des Reflexionsvermögens. Obwohl das Absorptionsvermögen von langen nach kurzen Wellen stark zunimmt, nimmt das Reflexionsvermögen dauernd ab. Es ist aber bekannt, daß das Reflexionsvermögen für gebundene Elektronen parallel dem Absorptionsvermögen läuft. Dieser Unterschied läßt sich durch ein Übergangsgebiet zwischen den freien und gebundenen Elektronen erklären und dadurch, daß das Reflexionsvermögen für freie Elektronen viel stärker ist als für gebundene. Wollte man aus der Absorptionsstärke auf die Zahl der Elektronen, die im metallischen Zustand frei sind, schließen, so müßte man die Absorption im langwelligen Gebiet vergleichen. Hier scheinen aber die Verhältnisse kompliziert zu liegen. Schon die Metalle, die sicherlich im metallischen Zustand nur einwertig sind, wie Cu, Ag und Au, unterscheiden sich bei 700 mμ in ihrer Absorptionsstärke beträchtlich. Wollte man trotzdem aus der Absorption

auf die Zahl der freien Elektronen schließen, so wäre am wahrscheinlichsten die nachstehende Verteilung anzunehmen.

Tabelle 3.

Metall	Ag	Au	Cu	Al	Cr	Mn	Sb	Pb	Bi	Sn
Zahl der freien Elektronen . .	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4

Wie bei Cu, Ag und Au zeigen alle Absorptionskurven im ganzen untersuchten Gebiet schwache Absorptionsmaxima. Wenn sie auch schwach sind, so sind sie doch deutlich erkennbar.

Tabelle 4.

Lage der Absorptionsminima in e-Volt.

Sn	Pb	Al	Sb	Bi	Cr		Mn	
					I	II	I	II
—	—	1,90	1,90	—	—	—	1,89	—
2,03	2,02	2,04	2,18	2,15	1,96	—	2,11	—
2,44	2,31	2,29	2,54	2,68	2,31	—	2,44	—
3,01	2,71	2,57	2,96	3,31	2,81	—	2,90	—
3,63	3,25	2,98	3,63	4,04	3,52	—	3,75	3,38
4,33	3,86	3,63	4,41	5,07	4,12	4,49	4,54	4,18
5,15	4,57	4,33	5,42	6,17	5,04	5,60	5,62	4,94
6,02	5,74	5,14	6,50	—	6,02	—	—	—
		6,17						

In der Tabelle 4 sind die Lagen der Minima zusammengestellt. Minima sind deshalb genommen, weil sie genauer abzulesen sind. Maxima erhält man durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes der benachbarten Minima. Die Zahlen stellen Mittelwerte von zwei bis vier Messungen von jedem Metall dar. Man sieht, daß bei allen Metallen die Abstände der Minima nach kurzen Wellen zunehmen, aber ihre Absolutbeträge sind für jedes Metall verschieden. Das sieht man sehr deutlich aus der Fig. 5, in der als Ordinaten die Lagen der Minima im Energiemaß und als Abszissen die laufenden Nummern der Minima „von langen Wellen herkommend", aufgetragen sind. Die Kurven für Aluminium, Chrom, Mangan und Zinn sind nicht gezeichnet, um das Bild nicht unübersichtlich zu machen. Die Kurven zeigen einen parabelähnlichen Verlauf. Bei Silber verläuft die Kurve sehr flach, bei Wismut sehr steil. Alle anderen Metalle liegen dazwischen.

Der parabelähnliche Verlauf der Kurven entspricht qualitativ der Quantentheorie der Metalle von Bloch[1]). In zwei Punkten zeigen jedoch die Kurven einen Unterschied gegenüber der Theorie. Der Abstand der Minima, d. h. die Steigung der Parabel, soll theoretisch nur vom Gittertypus und der Größe der Gitterkonstante abhängig sein. Wir sehen aber, daß das nicht der Fall ist. Al und Pb kristallisieren zwar beide im flächenzentriert kubischen Gitter, haben aber wesentlich verschiedene Gitterkonstanten (Pb: $d = 3{,}48$ Å; Al: $d = 2{,}86$ Å); trotzdem unterscheidet

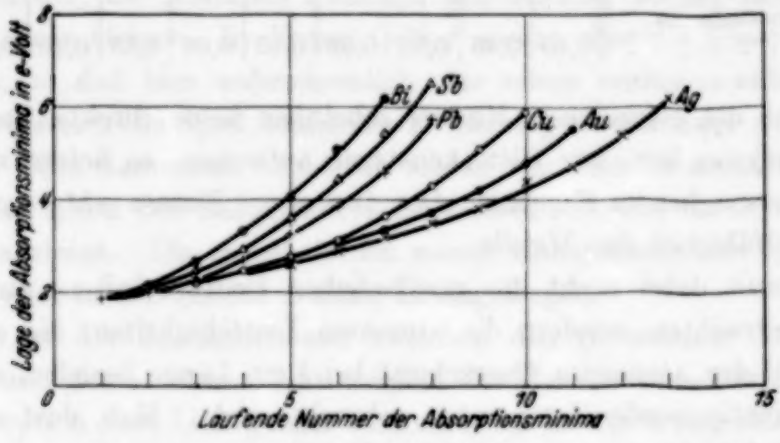


Fig. 5. Absorptionsspektren der Metalle im festen Zustand.

sich die Steigung der Kurven nur sehr wenig. Andererseits stimmen Zinn und Blei praktisch überein, obwohl beide nicht nur verschiedene Gitterkonstanten haben, sondern auch in verschiedenen Gittertypen kristallisieren.

Diese Unstimmigkeit mit der Theorie ist aber auch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß sowohl die Bindungsfestigkeit wie der gegenseitige Einfluß der Elektronen von der Theorie nicht berücksichtigt wird. Gerade die Bindungsfestigkeit der Elektronen und ihr gegenseitiger Einfluß üben eine entscheidende Wirkung auf die Absorptionsstruktur aus.

Eine andere Deutung der Absorptionsmaxima versuchte Kronig[2]) auf Grund meiner vorhergehenden Arbeit[3]) zu geben. Er nimmt an, daß es sich um Atomschwingungen im Gitter handelt. Dieser Deutung stehen folgende Schwierigkeiten entgegen:

1. Die gefundenen Absorptionsmaxima zeigen keine meßbare Temperaturabhängigkeit. Sie sind bei — 193° C genau so schwach ausgeprägt, wie bei Zimmertemperatur.

---

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928. — [2]) R. de L. Kronig, Naturwissensch. **22**, 11, 1934. — [3]) l. c.

2. Die mittleren Energien für eine Absorptionsstufe (siehe Tabelle 5) verschiedener Metalle gehen nicht parallel mit den bekannten Atomfrequenzen.

Tabelle 5.

Metall	Ag	Au	Cu	Al	Pb	Sn	Cr	Mn	Sb	Bi
Atomares Leitvermögen $10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	3,9	3,7	2,2	1,1	1,1	1,1	0,80	0,65	0,33	0,27
Mittlere Energie für eine Absorptionsstufe in e-Volt	0,40	0,43	0,52	0,59	0,62	0,66	0,68	0,70	0,72	0,83

Obwohl die gefundenen Minima scheinbar keine direkte Beziehung zum Gittertypus bzw. zur Gitterkonstante aufweisen, so liefern sie doch ein sehr überraschendes Ergebnis: *Der Anstieg der Kurven geht proportional mit der Leitfähigkeit der Metalle.*

Man muß dabei nicht die gewöhnlichen Leitfähigkeiten, auf 1 cm^3 bezogen, betrachten, sondern die atomaren Leitfähigkeiten, die sich auf gleiche Zahl der Atome im Querschnitt bei 1 cm Länge beziehen und auf eine übereinstimmende Temperatur gebracht sind. Man darf nur die atomaren Leitfähigkeiten verschiedener Metalle untereinander vergleichen.

Um die gefundenen optischen Energiestufen mit den atomaren Leitfähigkeiten vergleichen zu können, wurde die Energie im Gebiet zwischen 2 und 6 e-Volt durch die Zahl der Absorptionsstufen dividiert. Die so erhaltenen mittleren Energien pro Stufe sind in der Tabelle 5 und Fig. 6 eingetragen. Die Punkte für alle untersuchten Metalle liegen ziemlich gut auf einer Kurve[1]).

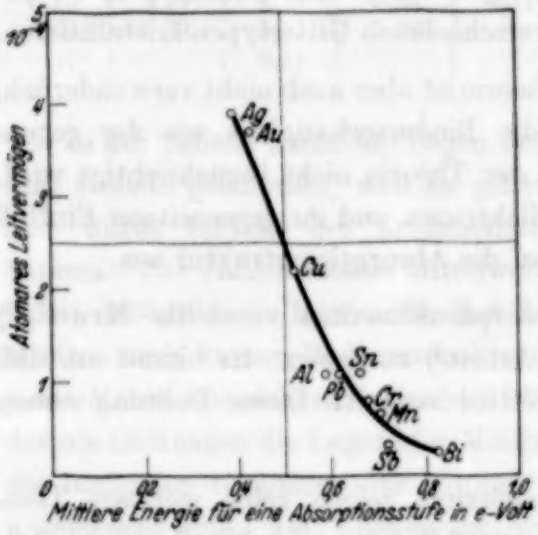


Fig. 6. Zusammenhang zwischen den Absorptionsspektren und dem atomaren Leitvermögen.

Ob ein linearer oder anderer Zusammenhang zwischen der atomaren Leitfähigkeit und der Energie pro Stufe besteht, kann man experimentell mit Sicherheit nicht entscheiden, weil nur verhältnismäßig wenige Energiestufen bestimmt sind. Dazu müßte man

[1]) Die atomaren Leitfähigkeiten sind aus A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1930 entnommen.

die Untersuchungen sowohl nach Ultrarot, wie auch nach dem Schumann-Gebiet erweitern und sie auch auf andere Metalle, insbesondere auf Alkalimetalle, ausdehnen, die das größte atomare Leitvermögen besitzen.

Einer besonderen Bemerkung bedürfen die Resultate von Mangan und Chrom. Während die Abstände der Banden bei allen anderen Metallen nach kurzen Wellen größer werden, ist das bei Chrom und Mangan nicht der Fall. Im Gebiet von 700 bis 300 mμ verhalten sich Chrom und Mangan wie alle anderen Metalle. Unterhalb 300 mμ liegen die Banden dichter nebeneinander, die Abstände zwischen den Banden werden nicht größer, sondern sogar kleiner. In diesem Gebiet nimmt aber die Absorption sehr stark zu, so daß hier wahrscheinlich, wie schon vorher erwähnt wurde, neue Elektronen ins Spiel kommen. Es überlagern sich zwei Absorptionsspektra. Man kann aber leicht die beiden voneinander trennen, da man aus dem Verlauf der Energiekurve im Gebiet von 700 bis 300 mμ weiß, wie sie ansteigt. Die so erhaltenen neuen Energieserien bei Chrom und Mangan sind in der Tabelle 4 unter II eingetragen.

Wie ist der Zusammenhang zwischen den gefundenen Absorptionsbanden und der atomaren Leitfähigkeit der Metalle zu erklären? Durch die Absorption eines Lichtquants wird ein freies Elektron von einer Energiestufe im Kristallgitter zu einer anderen übergehen. Dasselbe geschieht durch Anregung eines elektrischen Feldes. Der einzige Unterschied ist nur der, daß es sich bei der Lichtabsorption um viel größere Energien handelt, die auf Elektronen übertragen werden, als beim Anlegen des elektrischen Feldes.

Die atomare Leitfähigkeit der Metalle hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Gitterschwingungen der Atome (Temperatur),
2. Störstellen des Gitters (Verzerrungen, Fremdatome),
3. Zahl der freien Elektronen,
4. Bindungsfestigkeit der freien Elektronen.

Während die Abhängigkeit der atomaren Leitfähigkeit von der Temperatur und den Gitterstörungen theoretisch annähernd richtig erklärt werden kann, steht die theoretische Ableitung der Abhängigkeit der atomaren Leitfähigkeit von der Zahl der freien Elektronen im Widerspruch zum Experiment. Theoretisch soll ein Metall um so besser leiten, je größer die Zahl der freien Elektronen ist, was auch sehr plausibel erscheint. Die experimentell bestimmten Leitfähigkeiten zeigen aber das Gegenteil. Die einwertigen Metalle leiten den Strom am besten. Die Zahl der freien Elektronen allein scheint demnach nicht ausschlaggebend für die Leitfähigkeit zu sein; man muß vielmehr ihre Bindungsfestigkeit berücksichtigen. Wir

wissen, daß die sogenannten „freien" Elektronen in Metallen nicht ganz frei sind, sondern, wenn auch schwach, gebunden. Der Unterschied in der Leitfähigkeit bei verschiedenen Metallen besteht wahrscheinlich darin, daß die Elektronen verschieden stark gebunden sind. Beim Silber, das von den untersuchten Metallen die größte atomare Leitfähigkeit hat, braucht man nur eine kleine Energie, um das Elektron von einer Stelle des Gitters zu einer anderen zu bringen. Beim Wismut ist diese Energie am größten. Damit wäre die Parallelität zwischen den gefundenen Absorptionsstufen und der atomaren Leitfähigkeit erklärt.

Wenn die Bindungsfestigkeit der Elektronen für die Leitfähigkeit maßgebend ist, so kann man sich vielleicht auch den Vorgang der Supraleitfähigkeit erklären. Alle supraleitenden Metalle sind mehrwertig, und haben sehr wahrscheinlich auch mehrere freie Elektronen. Bei tiefer Temperatur kann ein Teil der freien Elektronen gebunden werden. Dadurch wird aber die Bindungsfestigkeit der übriggebliebenen freien Elektronen sehr stark geschwächt. Sie sind beinahe wirklich „frei" geworden. Diese Erklärung der Supraleitfähigkeit würde auch bei Mischkristallen der Gold-Wismutlegierung, deren beide Komponenten nicht supraleitend sind, keine Schwierigkeit bieten.

Zusammenfassung. Es werden auf lichtelektrischem Wege die Absorptionskonstanten im Gebiet von 700 bis 186 mμ folgender Metalle bestimmt: Aluminium, Blei, Zinn, Chrom, Mangan, Antimon und Wismut.

Chemisch verwandte Metalle zeigen ähnlichen Absorptionsverlauf. Alle untersuchten Metalle zeigen Absorptionsmaxima, die den Übergängen der „freien" Elektronen im Metallgitter zugeschrieben werden.

Die gefundenen Absorptionskurven stehen in einem einfachen Zusammenhang zur atomaren Leitfähigkeit der Metalle. Je größer die optische Energie ist, die zu einem Elektronenübergang im Metallgitter nötig ist, um so kleiner ist die atomare Leitfähigkeit.

Es wird versucht, die Probleme zur Deutung der Supraleitung zu verwenden.

Für die Durchsicht der Arbeit danke ich Herrn Prof. Pohl.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik.

Raman-Frequenzen der Ammoniumgruppe.

Von **I. Ramakrishna Rao** und **C. Sambasiva Rao** in Waltair (Indien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

Die Raman-Spektren von Ammonium-Chlorid, -Nitrat und -Sulfat in Lösung sowohl wie in kristalliner Form werden untersucht und für das Radikal NH_4 die folgenden Ramanfrequenzen gefunden: 3157, 3221 und 3275 (?) cm^{-1} in Lösung und 3117, 3169 (?) und 3220 cm^{-1} im kristallinen Zustand.

1. Einleitung. Bisher hat trotz aller Untersuchungen, die über Raman-Spektren verschiedener Stoffe unternommen sind, noch niemand irgendwelche Ergebnisse über die NH_4-Gruppe veröffentlicht. In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung des einen von uns[1]) wurde auf ein anomales Ergebnis an den H_2O-Banden in Lösungen von Ammoniumsalzen hingewiesen. Während Lösungen der meisten anderen Elektrolyte den gleichen Typ von Raman-Banden des H_2O liefern, machte sich bei den Ammoniumsalzen eine zweite Bande bemerkbar, die auch Embirikos in dem Raman-Spektrum einer Ammoniumnitratlösung gefunden[2]) und die er dem Wasser zugeschrieben hatte. Da aber diese zweite Bande nur in Lösungen der Ammoniumsalze gefunden wird, haben wir die Raman-Spektren von Ammoniumchlorid, -sulfat und -nitrat untersucht, um zu entscheiden, ob die zweite Bande wirklich dem H_2O angehört oder für die NH_4-Gruppe charakteristisch ist. Diese Mitteilung bringt die gefundenen Ergebnisse.

2. Experimentelles. Die Hauptschwierigkeit für die Feststellung der Ramanfrequenz des NH_4 liegt in ihrer sehr geringen Intensität. Obgleich viele Forscher die Raman-Spektren der Ammoniumsalze im kristallinen Zustand untersucht haben, wird von keinem von ihnen das Auftreten der NH_4-Frequenzen erwähnt. Während es leicht ist, die dem negativen Radikal entsprechenden Linien zu erhalten, konnten die sehr schwachen Linien, die vom NH_4 herrühren, niemals entdeckt werden. In den Fällen, in denen das negative Radikal eine Reihe von Linien erzeugt, wie im Falle des Nitrats, konnten unter Umständen die schwachen NH_4-Linien von ihnen verdeckt werden. Es schien daher wünschenswert, ein Ammoniumsalz zu untersuchen, dessen negatives Radikal keine Raman-Linien liefert. Am brauchbarsten ist das NH_4Cl. Bisher hat sich noch bei keinem heteropolaren Chlorid eine Raman-Linie gezeigt. Überträgt man das auf das NH_4Cl, so müssen alle hier gefundenen Linien der NH_4-Gruppe allein zugeschrieben werden. Die Versuchsanordnung zur Aufnahme des Raman-Spektrums

[1]) Im Druck in der Phys. ZS. — [2]) N. Embirikos, Phys. ZS. **33**, 946, 1932.

des kristallinen Chlorids war dieselbe, die Krishnamurti[1]) benutzt hat. Beim Nitrat schien es jedoch wünschenswert, daß die Nitratlinien sich nicht den NH_4-Linien überlagerten. Während die NH_4-Bande sich in der Gegend von etwa 3000 cm^{-1} gezeigt hatte, haben alle Nitratlinien Frequenzen, die unterhalb 1600 cm^{-1} liegen. Es schien uns daher am richtigsten, zur Erregung die Quecksilberlinie 4047 zu benutzen und die Liniengruppe bei 4358 durch ein passendes Filter zu entfernen, in diesem speziellen Falle durch eine Kobaltchloridlösung. Bei den Versuchen mit Kristallen, für die Filter benötigt wurden, zeigte sich die von Gerlach[2]) benutzte Methode brauchbarer. Dementsprechend wurde für die Aufnahme des Raman-Spektrums von kristallinem NH_4NO_3 die Gerlachsche Anordnung gewählt.

Es gibt zwei Gründe dafür, daß die NH_4-Frequenzen bisher im Raman-Spektrum von Lösungen der Ammoniumsalze nicht gefunden werden konnten; einmal wegen der geringen Intensität der entsprechenden Linien und zum zweiten wegen der Überlagerung der Wasserbanden. Aber nun gibt es einen Umstand, der diese zweite Schwierigkeit automatisch eliminiert: Es hat sich nämlich gezeigt[3]), daß mit zunehmender Konzentration jedes Elektrolyten, einschließlich der Ammoniumsalze, die Raman-Banden des Wassers schärfer werden. Die Wasserbande, die sich in sehr verdünnter Lösung von etwa 3600 bis 3100 cm^{-1} erstreckt, überlagert sich der Ammoniumbande, die bei etwa 3200 cm^{-1} entsteht. In konzentrierten Lösungen wurden jedoch die Wasserbanden schärfer und ließen damit die Ammoniumbande unüberlagert frei. Es erwies sich daher als vorteilhaft, die Konzentration des Ammoniumsalzes so groß wie möglich zu wählen. Chlorid und Sulfat sind nicht so löslich wie das Nitrat. Daher erwies sich das Nitrat als die zur Untersuchung geeignetste Substanz.

Hier ergab sich jedoch wieder eine andere Schwierigkeit. Die Raman-Linien der NO_3-Gruppe, die durch Hg 4358 erregt werden, überlagerten sich den durch Hg 4047 erregten NH_4- und H_2O-Banden. Daher war in diesem Falle ein Filter unumgänglich nötig.

Bisher ist keine brauchbare Anordnung zur Erlangung von Raman-Spektren von Flüssigkeiten unter Verwendung von Filtern vorgeschlagen worden. Die beste Anordnung stammt von Wood[4]), sie verlangt aber für Substanzen, deren Raman-Linien oder -Banden schwach sind, sehr lange Belichtungszeiten. Nach dem Studium der von verschiedenen Forschern benutzten Methoden erwies sich uns die folgende, in Fig. 1 skizzierte Methode

---

[1]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930. — [2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930. — [3]) I. Ramakrishna Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 489, 1931. — [4]) R. W. Wood, Phys. Rev. **36**, 1421, 1930.

als die brauchbarste. Sie stellt sich als eine Modifikation der von dem einen von uns[1]) früher vorgeschlagenen Methode dar.

Die einzige Abänderung in dieser Anordnung besteht darin, daß das Woodsche Rohr W, anstatt direkt mit dem Kühlwasser in Kontakt zu sein, das in den (oben offenen) Kühlmantel J durch das Rohr T_1 ein- und durch T_2 ausfließt, von einem anderen, ihm innen angeschmolzenen Glasrohr T umgeben ist. Die Filterlösung befindet sich in dem Zwischenraum zwischen dem inneren Rohr W und dem äußeren T. So muß das Licht des Bogens die Filterlösung in T passieren, ehe es in das Woodsche Rohr gelangt. Die Intensität der Lampe konnte hoch gehalten werden, da durch das Strömen des Wassers genügend gekühlt werden konnte. Diese Anordnung erwies sich als weit besser als die Woodsche. Nur mußte wegen der geringeren Dicke der Filterschicht die Konzentration dieser Lösung höher gewählt werden.

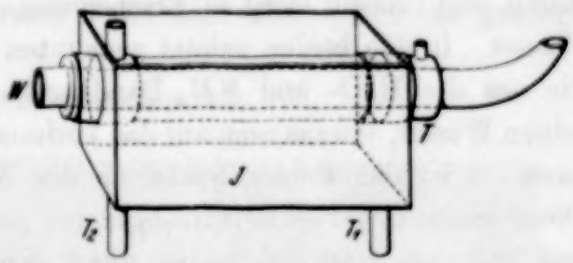


Fig. 1.

3. Versuchsergebnisse. In Fig. 2 sind die mit verschiedenen Ammoniumsalzen aufgenommenen Spektren wiedergegeben, wobei als Erregerlinien die Gruppe 3650 und die Linie 4047 des Quecksilberbogens verwendet wurden. Wie schon erwähnt, wurde für die Lösungen die Linie 4358 durch Ausfiltern mit Kobaltchloridlösung entfernt. *a*, *b* und *c* sind die Spektren der fast gesättigten Lösungen des Nitrats, Sulfats und Chlorids, mit den Konzentrationen 12 n, 9,5 n bzw. 6 n. Die durch die Gruppe 3650 und die Linie 4047 erregten Ammoniumbanden sind durch Pfeile kenntlich gemacht. In dem Spektrum des Nitrats ist die Ammoniumbande in beiden Fällen deutlich von der Wasserbande getrennt. Beim Sulfat und Chlorid ist das jedoch nicht mehr der Fall. Mit abnehmender Konzentration des Ammonium-

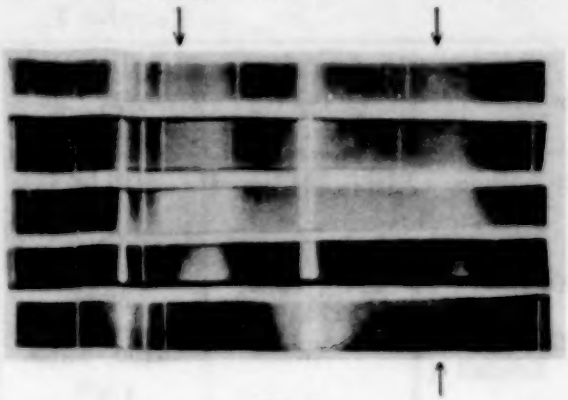


Fig. 2.

[1]) I. Ramakrishnana Rao, Proc. Amsterdam **33**, 632, 1930.

radikals wird die Intensität der NH_4-Bande geringer. Dazu kommt, daß die Wasserbande diffuser wird, indem sie sich nach der Seite kleinerer Frequenzverschiebungen ausdehnt, so daß die Wasserbande sich der NH_4-Bande überlagert. Aus diesen beiden Gründen tritt die NH_4-Bande beim Sulfat und Chlorid nicht in Erscheinung. *d* ist das Spektrum von reinem Wasser. In den beiden zuletzt genannten Ammoniumsalzen ist die Bande, die aus der H_2O- und NH_4-Bande zusammengesetzt ist, breiter als im reinen Wasser, woraus man auf das Vorhandensein der NH_4-Bande schließen kann. *e* ist das Raman-Spektrum des NH_4Cl im kristallinen Zustande. Dieses wurde mit einer Belichtungsdauer von über 12 Stunden aufgenommen, und trotzdem sind die beiden durch einen Pfeil bezeichneten und dem NH_4-Radikal zugeschriebenen diffusen Linien sehr schwach.

Um diese Erscheinung deutlicher zu machen, sind in Fig. 3 die Mikrophotometerkurven der Spektren der NH_4NO_3-Lösung und des NH_4Cl-Kristalls wiedergegeben. Die Photometerkurve der Lösung zeigt die durch 3650 erregte Bande (linker Pfeil in Fig. 2a entspricht etwa der Mitte der Kurve), die dem NH_4-Radikal angehört und kontinuierlich ist. Im Kristall treten dagegen zwei deutlich getrennte Linien mit einer unsicheren Linie zwischen ihnen auf; sie sind durch Pfeile bezeichnet.

Die Frequenzen dieser Banden sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

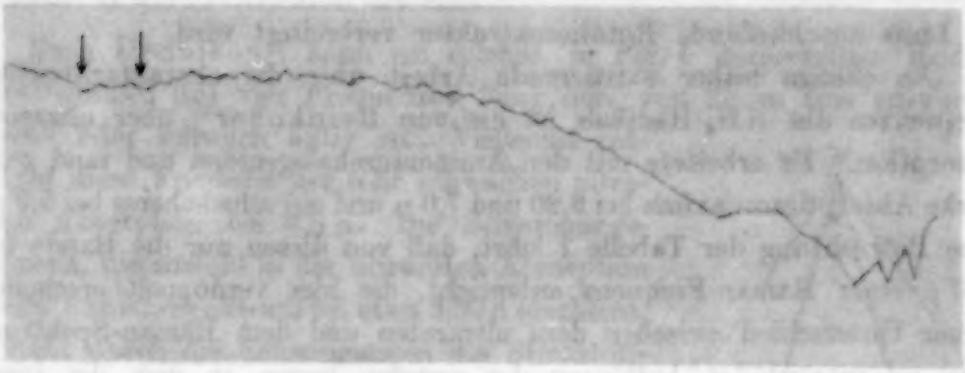
Tabelle 1.

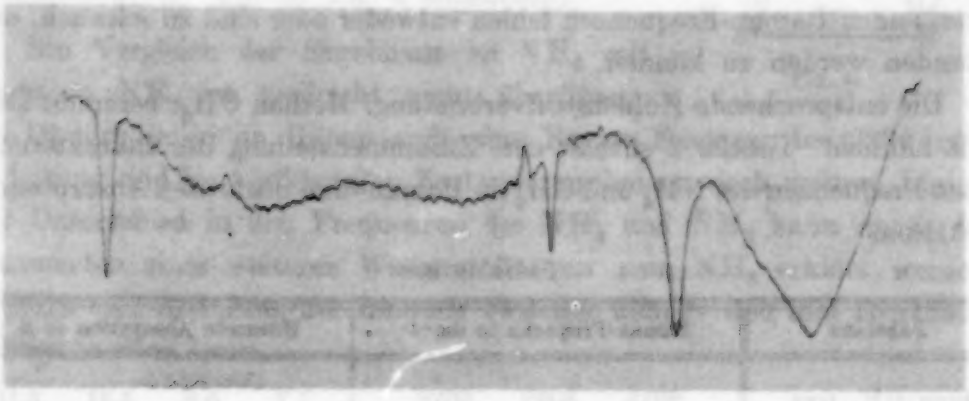
Substanz	Raman-Frequenzen erregt durch		Mittlere Ramanfrequenzen	
	die Gruppe Hg 3650	die Linie Hg 4047	in Lösung	im Kristall
NH_4Cl Lösung	3160, 3217 cm^{-1}	3219 cm^{-1}	3160, 3218 cm^{-1}	
„ Kristall	—	3113, 3169 (?) 3229 cm^{-1}	—	3113, 3169 (?) 3229 cm^{-1}
NH_4NO_3 Lösung	3175, 3220, 3275 (?)	3209	3175, 3215, 3275 (?)	—
NH_4NO_3 Kristall	—	3120, 3210	—	3120, 3210
$(NH_4)_2SO_4$ Lösung	—	3136, 3229	3136, 3229	—
Mittlere Werte für die Ramanfrequenzen des NH_4-Radikals:			3157 (3,16 μ) 3221 (3,11 μ) 3275? (3,05 μ)	3117 (3,2 μ) 3169? (3,16 μ) 3220 (3,11 μ)

Da die Banden diffus und auch zur Beobachtung im Mikrometer zu schwach waren, wurden die Wellenlängenmessungen an den Mikrophotometerplatten ausgeführt. Die Frequenzwerte können daher Fehler von etwa 20 cm^{-1} haben.

Es sind sowohl die Messungen für die durch die Liniengruppe bei 3650 wie auch für die durch die Linie 4047 angeregten Banden gegeben. Im ersten Falle ist die Bande aber nicht durch eine einzelne Linie des Quecksilberbogens, sondern durch deren drei angeregt. Der Fehler in der Wellenlängenmessung der Bande in diesem Falle wird aber durch die größere

NH_4NO_3 (12 n) erregt durch 3650.





NH_4Cl (Kristall) erregt durch 4047.

Fig. 3.

Intensität und die dadurch bedingte größere Meßgenauigkeit in der Festlegung des Bandenmaximums ausgeglichen. Die Mittelwerte der Frequenzen sind der Tabelle 1 beigefügt. Die Frequenzen des NH_4-Radikals sind in Lösung 3157 und 3221 cm^{-1}, und im kristallinen Zustande 3117 und 3220 cm^{-1}. Die Werte für die Lösungen sind ungewiß wegen der Schwierigkeit, die die Festlegung der Maxima bereitet. Die entsprechenden ultraroten Wellenlängen sind in Klammern hinzugefügt.

4. Diskussion. Beim Übergang vom Kristall zur Lösung tritt eine deutliche Änderung der Raman-Banden des NH_4 in Erscheinung. Im ersteren Falle handelt es sich um zwei deutlich getrennte Linien, die in der Lösung diffus und kaum getrennt erscheinen. Dies ist keine für das NH_4-Radikal charakteristische neue Erscheinung; sie findet sich für fast alle Substanzen gemeinsam. Eine solche Änderung beim Übergang vom kristallisierten Zustande in den der Lösung wird dadurch erklärt, daß in dem letzteren Zustande die Moleküle stärker rotieren können, wodurch die an die Linie anschließende Rotationsstruktur verbreitert wird.

Die einzige bisher existierende Arbeit über die charakteristischen Frequenzen des NH_4-Radikals ist die von Reinkober[1]) über ultrarote Absorption. Er arbeitete mit den Ammoniumhalogeniden und fand zwei starke Absorptionsmaxima bei 3,20 und 7,0 μ und ein schwächeres bei 5,9 μ. Eine Betrachtung der Tabelle 1 lehrt, daß von diesen nur die Bande bei 3,20 μ einer Raman-Frequenz entspricht, die hier verdoppelt erscheint. Dieser Unterschied zwischen dem ultraroten und dem Raman-Spektrum kann an mangelnder Auflösung des ersteren liegen, in dem die Linie einfach erscheint. Die den beiden anderen Absorptionsgebieten entsprechenden Raman-Frequenzen fehlen entweder oder sind zu schwach, um gefunden werden zu können.

Die entsprechende Kohlenstoffverbindung, Methan CH_4, benimmt sich ganz ähnlich. Tabelle 2 enthält eine Zusammenstellung der charakteristischen Frequenzen des NH_4 und CH_4 im Raman- und ultraroten Absorptionsspektrum.

Tabelle 2.

Substanz	Raman-Frequenz in cm^{-1}	Ultrarote Absorption in μ
Methan CH_4 Gas .	2915, 3022, 3072 (3,43) (3,31) (3,25)	7,7 5,8 3,31 2,15 (1300) (1728) (3021) (4651)
Methan CH_4 flüssig	2909, 2953, 2999, 3023, 3071 (3,31)	
NH_4 im Kristall . .	3117, 3169 (?), 3220 (3,2) (3,16) (3,11)	7,02 5,89 3,20 (1424) (1700) (3125)
NH_4 in Lösung . .	3157, 3221, 3275 (?) (3,16) (3,11) (3,05)	

Wie man sieht, hat auch das Methan unter den in Ultrarotabsorption gefundenen Banden nur eine, nämlich 3,31 μ, der Linien im Raman-Spektrum entsprechen. Die beiden anderen bei 7,1 und 2,15 μ haben keine

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 1, 1920; **5**, 192, 1921.

entsprechenden Raman-Linien, genau wie beim NH_4. Diese Beziehung zwischen den beiden Atomgruppen deutet auf eine Ähnlichkeit ihres Baues hin.

Benutzen wir das allgemein angenommene Modell des Methanmoleküls, in dem das Kohlenstoffatom an der Spitze einer Pyramide sitzt, während die Wasserstoffatome die vier Ecken ihrer Basis besetzen, so müssen wir für das Ammoniumradikal in diesem Modell des Methanmoleküls den Kohlenstoff durch Stickstoff ersetzen.

Nach Dennison[1]) kann ein solches, in Fig. 4 dargestelltes Modell Schwingungen mit vier Frequenzen fähig sein, von denen eine entweder inaktiv oder schwach aktiv ist. Vielleicht entspricht diese Frequenz der sehr schwachen ultraroten Absorption bei 5,8 μ. Die Schwingungsfrequenz, die sowohl in der ultraroten Absorption wie im Raman-Spektrum bei etwa 3,20 μ erscheint, entsteht durch die Schwingungen des Stickstoffatoms und der Wasserstoffatome parallel der Symmetrieachse, wie in Fig. 4 angedeutet.

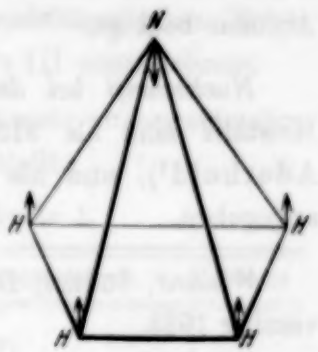


Fig. 4.

Ein Vergleich der Ergebnisse an NH_4 mit denen an NH_3 ist vielleicht nicht überflüssig. Der letztere ergibt im Gaszustande eine Raman-Frequenz bei 3334 cm^{-1}. In Lösung und im verflüssigten Zustande erscheinen noch weitere Linien. Der Unterschied in den Frequenzen des NH_4 und NH_3 kann durch das Hinzutreten eines weiteren Wasserstoffatoms zum NH_3 erklärt werden, wodurch eine Änderung der Bindung zwischen dem N und den H-Atomen bedingt werden kann.

Zusammenfassung.

1. Die Raman-Spektren von Ammoniumchlorid, -nitrat und -sulfat sind in Lösung und im festen Zustande untersucht worden, wobei sich die folgenden Frequenzverschiebungen für das Radikal NH_4 fanden: 3157, 3221, (3275?) in Lösung und 3117, (3169?), 3220 cm^{-1} im kristallisierten Zustande.

2. Es wird eine verbesserte Versuchsanordnung benutzt, um die Spektralaufnahme der schwachen NH_4-Bande zu ermöglichen, die bisher der Beobachtung entgangen war.

---

[1]) D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

3. Die im Aussehen der Banden bemerkte Änderung beim Übergang von der Lösung zum kristallinen Zustande wird durch die größeren Rotationsmöglichkeiten der Moleküle in der Lösung erklärt.

4. Es werden Raman- und Ultrarotspektrum des Methans und der NH_4-Gruppe verglichen und die zwischen beiden beobachtete Ähnlichkeit wird ihrem ähnlichen Bau zugeschrieben; dabei wird die Linie bei 3,2 μ der Schwingung der Atome dieser Gruppe parallel der Symmetrieachse des Moleküls zugeschrieben.

5. Auch werden die Raman-Spektren des NH_3 und NH_4 verglichen und der Unterschied der Frequenzen dem zusätzlichen H-Atom im NH_4 zugeschrieben, dessen Auftreten eine Änderung der Bindung zwischen den Atomen bedingt.

Nachschrift bei der Korrektur. Die Ramanfrequenzen des NH_4Cl-Kristalls sind als 3155 und 3085 cm^{-1} von Schaefer, Matossi und Aderhold[1]), und als 1700, 3155 und 3085 cm^{-1} von F. T. Holmes[2]) angegeben.

Waltair, Indien, Department of Physics, Andhra University, 15. November 1933.

---

[1]) Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**. 289, 1930. — [2]) F. T. Holmes, Phys. Rev. **41**, 389, 1932.

Einige Multiplette im Spektrum des Cu III[1]).

Von **B. V. Raghavendra Rao** in Bangalore.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Das Funkenspektrum des Kupfers ist im extremen Ultraviolett von L. und E. Bloch[2]) photographiert worden. Ihre Anregungsbedingungen begünstigen das Auftreten der Linien des zweiten und höherer Funkenspektren des Kupfers. Dementsprechend sind ihre Daten in der vorliegenden Untersuchung benutzt worden. Da die Spektren von Co I und Ni II von Russell[3]) bzw. Shenstone[4]) analysiert worden sind, so war es möglich, durch Betrachtung der Moseley-Diagramme der isoelektronischen Folge Co I, Ni II, Cu III die Analyse auf den Fall des Cu III auszudehnen.

In Tabelle 1 sind die nach der Hundschen Theorie zu erwartenden Elektronenkonfigurationen und Terme zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konfiguration	Spektralterme	Grenze
$3d^9$	$^2(D)$	
$3d^8\,4s$	$^4(F)$ $^2(F)$	^3F
	$^4(P)$ $^2(P)$	^3P
	$^2(G)$	^1G
	$^2(D)$	^1D
	$^2(S)$	^1S
$3d^8\,4p$	$^4(G\,F\,D)$ $^2(G\,F\,D)$	^3F
	$^4(D\,P\,S)$ $^2(D\,P\,S)$	^3P
	$^2(H\,G\,F)$	^1G
	$^2(F\,D\,P)$	^1D
	$^2(P\,S)$	^1S

Die meisten der starken Linien des Spektrums müssen durch Kombination der Terme $3d^8\,(^3F)\,4s\,^4F$ und ^2F mit $3d^8\,(^3F)\,4p\,^4F'$ und $^2F'$ entstehen, während deren Interkombinationen relativ schwächere Intensität aufweisen müssen. Wie schon erwähnt, sind die entsprechenden Terme in den Spektren von Co I und Ni II identifiziert worden. Diese Festlegung hat die Identifizierung der Multiplette des Cu III mit Hilfe des Moseley-Diagramms ermöglicht.

In Tabelle 2 sind die Termwerte der Multiplette für Co I, Ni II und Cu III mit den Multiplettaufspaltungen gegeben. Die Termwerte sind alle auf $3d^8\,(^3F)\,4s\,^4F_{9/2}$ als Nullniveau bezogen. Man sieht, daß die Aufspaltung regelmäßig vom Co I über das Ni II zum Cu III ansteigt.

---

[1]) Vor kurzem ist uns ein kurzer Auszug einer Arbeit von R. C. Gibbs und A. M. Vieweg (Phys. Rev. **33**, 1092, 1929) bekannt geworden, aber trotz sorgfältigen Suchens in Science Abstracts und Physikalischen Berichten konnten wir nicht feststellen, ob die Arbeit vollendet und veröffentlicht wurde. In dem genannten Auszug sind keine Termwerte angegeben. — [2]) L. u. E. Bloch, Journ. de phys. **6**, 157, 1925; **3**, 437, 1932. — [3]) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, 184, 1927. — [4]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **30**, 255, 1927.

Tabelle 2.

		Co I	Ni II	Cu III
$\{3\,d^8\,(^3F)\,4\,s\}$	$^4F_{9/2}$	0,0	0,0	0,0
		659,85	*936,4*	*1 745,0*
	$^4F_{7/2}$	659,85	936,4	1 745,0
		547,49	*785,4*	*1 330,0*
	$^4F_{5/2}$	1 207,34	1 722,2	3 075,0
		385,65	*584,3*	*855,0*
	$^4F_{3/2}$	1 592,99	2 270,1	3 930,0
	$^2F_{7/2}$	3 959,63	5 219,2	7 065,0
		1 018,38	*1 445,3*	*1 745,0*
	$^2F_{5/2}$	4 978,01	6 664,5	8 810,0
$\{3\,d^8\,(^3F)\,4\,p\}$	$^4F'_{9/2}$	29 359,15	46 163,2	64 547,0
		615,17	*860,6*	*1 480,0*
	$^4F'_{7/2}$	29 974,32	47 023,8	66 027,0
		479,03	*657,3*	*757,7*
	$^4F'_{5/2}$	30 453,35	47 681,1	66 784,7
		250,30	*349,4*	*462,3*
	$^4F'_{3/2}$	30 703,65	48 030,5	67 247,0
	$^2F'_{7/2}$	31 967,75	48 686,2	66 342,0
		879,28	*1 412,7*	*2 023,0*
	$^2F'_{5/2}$	32 847,03	50 098,9	68 365,0

Tabelle 3 bringt das Multiplettschema für die Quartette und Dublette der Konfigurationen $3\,d^8\,4\,s$ und $3\,d^8\,4\,p$ des Cu III. Man sieht, daß die

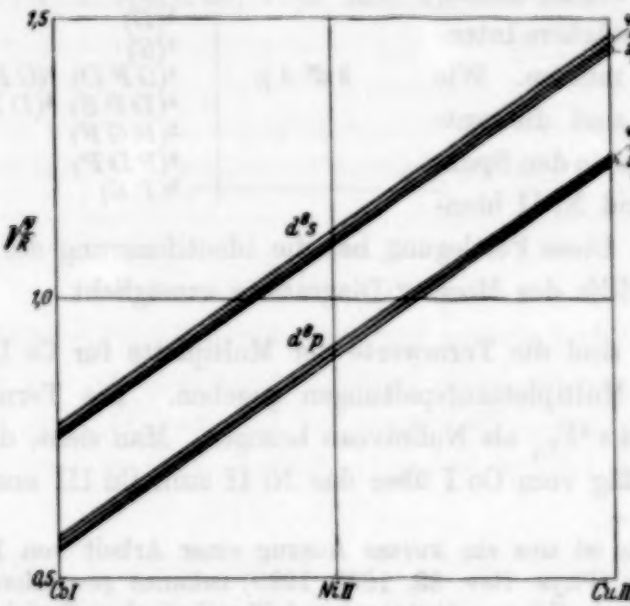


Fig. 1. Moseley-Diagramm der isoelektronischen Folge Co I, Ni II und Cu III.

Intensitätsregeln erfüllt werden und daß die nicht beobachteten Linien gerade diejenigen sind, für die nur geringe Intensitäten zu erwarten standen.

Fig. 1 zeigt das Moseley-Diagramm für die Terme der isoelektronischen Folge Co I, Ni II und Cu III. Da der absolute Wert für den tiefsten Zustand des Co I etwa 69000 cm^{-1} und für Ni-II 147000 cm^{-1} beträgt, beide auf den Term $nd^8\ ^3F$ des nächsten Ions bezogen[1]), ergibt sich für den absoluten Wert des Terms $3\,d^8\,4\,s\ ^4F_{9/2}$ des Cu III 239000,0 cm^{-1}, was einem Ionisierungspotential von 29,5 Volt entspricht.

Tabelle 3.

$3\,d^8\,4\,s$	$3\,d^8\,4\,p$ Termwerte	$^4F'_{9/2}$ 64 547,0	$^4F'_{7/2}$ 66 027,0	$^4F'_{5/2}$ 66 784,7	$^4F'_{3/2}$ 67 247,0	$^2F'_{7/2}$ 66 342,0	$^2F'_{5/2}$ 68 365,0
$^4F_{9/2}$	0,0	64 546,9 (4)	66 026,7 (2)	—	—	(66 342,0)?	—
$^4F_{7/2}$	1745,0	(62 802,0)?	64 281,8 (3)	65 039,0 (3)	—	64 593,2 (4)	(66 620,0)?
$^4F_{5/2}$	3075,0	—	62 957,6 (1)	63 704,5 (3)	64 170,0 (2)	(63 267,0)?	65 289,1 (0 0)
$^4F_{3/2}$	3930,0	—	—	62 858,7 (0)	63 320,4 (2)	—	(64 435,8)?
$^2F_{7/2}$	7065,0	57 486,5 (5)	58 956,4 (0)	59 721,8 (6)	—	59 277,3 (6)	61 295,2 (1)
$^2F_{5/2}$	8810,0	—	57 210,5 (3)	57 975,0 (1)	58 436,0 (3)	57 535,7 (3)	59 558,2 (6)

Tabelle 4.

		Co I $\sqrt{\nu/R}$	Differenz	Ni II $\sqrt{\nu/R}$	Differenz	Cu III $\sqrt{\nu/R}$
$\{3\,d^8\,(^3F)\,4\,s\}$	$^4F_{9/2}$	0,772	(0,352)	1,124	(0,352)	1,476
	$^4F_{7/2}$	0,768	(0,352)	1,120	(0,350)	1,470
	$^4F_{5/2}$	0,766	(0,351)	1,117	(0,349)	1,466
	$^4F_{3/2}$	0,763	(0,348)	1,111	(0,352)	1,463
	$^2F_{7/2}$	0,749	(0,354)	1,103	(0,351)	1,454
	$^2F_{5/2}$	0,743	(0,354)	1,097	(0,351)	1,448
$\{3\,d^8\,(^3F)\,4\,p\}$	$^4F'_{9/2}$	0,574	(0,344)	0,918	(0,343)	1,261
	$^4F'_{7/2}$	0,569	(0,345)	0,914	(0,342)	1,256
	$^4F'_{5/2}$	0,565	(0,345)	0,910	(0,343)	1,253
	$^4F'_{3/2}$	0,563	(0,346)	0,909	(0,342)	1,251
	$^2F'_{7/2}$	0,553	(0,352)	0,905	(0,349)	1,254
	$^2F'_{5/2}$	0,546	(0,352)	0,898	(0,349)	1,247

[1]) S. Goudsmit u. R. F. Bacher, Atomic Energy States, Mcgrawhill publication.

Tabelle 4 bringt die $\sqrt{\nu/R}$-Werte für die Glieder Co I, Ni II und Cu III der isoelektronischen Folge mit ihren Differenzen. Man sieht, daß die Differenzen der $\sqrt{\nu/R}$-Werte in der ganzen Folge regelmäßig sind.

Das Verzeichnis der in der vorliegenden Arbeit eingeordneten Linien bringt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Beobachter	Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl beobachtet	Wellenzahl berechnet	Zuordnung
L. u. E. Bloch	5	1739,54	57 486,5	57 482,0	$4s\ ^2F_{7/2} - 4p\ ^4F'_{9/2}$
	3	1738,05	57 535,7	57 532,7	$4s\ ^2F_{5/2} - 4p\ ^2F'_{7/2}$
	1	1724,88	57 975,0	57 974,2	$4s\ ^2F_{5/2} - 4p\ ^4F'_{5/2}$
	3	1711,26	58 436,5	58 437,5	$4s\ ^2F_{5/2} - 4p\ ^4F'_{3/2}$
	0	1696,17	58 956,4	58 962,0	$4s\ ^2F_{7/2} - 4p\ ^4F'_{7/2}$
	6	1686,99	59 277,0	59 277,0	$4s\ ^2F_{7/2} - 4p\ ^2F'_{7/2}$
	6	1679,03	59 558,2	59 555,2	$4s\ ^2F_{5/2} - 4p\ ^2F'_{5/2}$
	6	1674,43	59 721,8	59 719,7	$4s\ ^2F_{7/2} - 4p\ ^4F'_{5/2}$
	1	1631,45	61 295,2	61 300,0	$4s\ ^2F_{7/2} - 4p\ ^2F'_{5/2}$
	1	1588,37	62 957,6	62 952,0	$4s\ ^4F_{3/2} - 4p\ ^4F'_{7/2}$
	2	1579,27	63 320,4	63 317,0	$4s\ ^4F_{3/2} - 4p\ ^4F'_{3/2}$
	3	1570,11	63 704,5	63 709,7	$4s\ ^4F_{5/2} - 4p\ ^4F'_{5/2}$
	2	1558,36	64 170,0	64 172,0	$4s\ ^4F_{5/2} - 4p\ ^4F'_{3/2}$
	3	1555,65	64 281,8	64 282,0	$4s\ ^4F_{7/2} - 4p\ ^4F'_{7/2}$
	4	1549,26	64 546,9	64 546,9	$4s\ ^4F_{9/2} - 4p\ ^4F'_{9/2}$
	3	1548,15	64 593,2	64 592,0	$4s\ ^4F_{7/2} - 4p\ ^2F'_{7/2}$
	3	1537,54	65 039,0	65 039,7	$4s\ ^4F_{7/2} - 4p\ ^4F'_{5/2}$
	00	1531,65	65 289,1	65 289,7	$4s\ ^4F_{5/2} - 4p\ ^2F'_{5/2}$
	2	1514,54	66 026,7	66 026,7	$4s\ ^4F_{9/2} - 4p\ ^4F'_{7/2}$

Zusammenfassung. Durch Betrachtung der isoelektronischen Folge Co I, Ni II und Cu III gelang es, die Energieniveaus $3d^8\,(^3F)\,4s\,^4F$ und ^2F sowie $3d^8\,(^3F)\,4p\,^4F'$ und $^2F'$ des Cu III zu identifizieren. Es wird ein Moseley-Diagramm gegeben, aus dem sich für den absoluten Wert des Terms $3d^8\,4s\,^4F_{9/2}$ etwa 239000 cm^{-1} ergibt, was einem Ionisierungspotential von etwa 29,5 Volt entspricht.

Zur theoretischen Begründung der von W. Nernst für die Gleichung der freien Energie gewählten Schreibweise.

Von **H. Schmolke** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 23. Dezember 1933.)

Es wird gezeigt, daß die von W. Nernst ausgesprochene Gleichung der freien Energie trotz ihrer ungewöhnlichen Schreibweise mathematisch wohlbegründet ist.

Die Aufgabe, die bei einem Vorgang, z. B. bei einer chemischen Reaktion, auftretende freie Energie A als Funktion der Temperatur T aufzuzeichnen, läßt sich lösen mit Hilfe der Helmholtzschen Gleichung

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v, \tag{1}$$

sowie der aus dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik folgenden Formel

$$\lim\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \lim\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0 \quad (\text{für } T = 0), \tag{2}$$

wobei U die Änderung der Gesamtenergie und v das Volumen bezeichnen.

Aus (1) ergibt sich nämlich

$$-T\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

bzw. durch Integration von 0 bis T

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_{(T)}} - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_{(0)}} = -\int_0^T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{\mathrm{d}T}{T}.$$

Das zweite Glied der linken Seite verschwindet nach (2). Somit kann man schreiben

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_{(T)}} = -\int_0^T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{\mathrm{d}T}{T},$$

und durch Einsetzen dieses Wertes in (1) wird gefunden

$$A = U - T\int_0^T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{\mathrm{d}T}{T}.$$

Nun ist nach R. G. Kirchhoff $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \sum n c_v$, wenn n die Zahl der bei der Reaktion auftretenden Mole sowie c_v die Molwärme bei konstantem Rauminhalt sind und die Summierung so stattfindet, daß die

Werte von c_v vor und nach dem Umsatz mit verschiedenen Vorzeichen eingehen. Es folgt demnach

$$A = U - T\int_0^T \frac{\sum n \cdot c_v \cdot \mathrm{d}\,T}{T}. \tag{3}$$

Diese Gleichung gestattet die Konstruktion der A-Kurve auf Grund thermischer Daten[1]).

Zu demselben Ziel führt die von W. Nernst angegebene Beziehung

$$A = -T\int^T \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T. \tag{4}$$

Die außergewöhnliche Schreibweise besagt, daß unbestimmt zu integrieren und dann die obere Grenze einzusetzen ist[2]). Wenn es sich darum handelt, den ganzen Verlauf einer A-Kurve aus einer gegebenen U-Kurve abzuleiten, ist die Verwendung von Gleichung (4) meist bequemer als die Benutzung von (3). Dessenungeachtet findet sich die Nernstsche Formel nicht in allen Lehrbüchern der theoretischen Physik wegen ihrer den Widerspruch des zünftigen Mathematikers hervorrufenden Formulierung. *Daß sie trotzdem zu exakten Ergebnissen führen muß, soll nachstehend durch eine mathematische Betrachtung gezeigt werden.*

Man schreibt zu diesem Zweck (1) in der Form

$$A\,\mathrm{d}T - T\,\mathrm{d}A = U\,\mathrm{d}\,T.$$

Dann folgt bei Multiplikation mit dem integrierenden Faktor $\frac{1}{T^2}$

$$\frac{U\,\mathrm{d}\,T}{T^2} = \frac{A\,\mathrm{d}\,T - T\,\mathrm{d}\,A}{T^2} = -d\left(\frac{A}{T}\right)$$

bzw.

$$\frac{A}{T} = -\int \frac{U\,\mathrm{d}\,T}{T^2} + J. \tag{5}$$

Das bestimmte Integral zwischen den Grenzen T und 0 lautet

$$\frac{A}{T}\Big|_0^T = -\int_0^T \frac{U\,\mathrm{d}\,T}{T^2}. \tag{6}$$

Hieraus ergibt sich, wenn man $U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \cdots$ setzt und mit X den negativen Integralwert für die obere Grenze bezeichnet,

$$\frac{A}{T} - \infty = X - \infty \text{ sowie } \frac{A}{T} - X = \infty - \infty. \tag{7}$$

---

[1]) Vgl. auch A. Byk, Phys. ZS. **20**, 505, 1919. — [2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 796. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1926.

Zur Ermittlung des unbestimmten Wertes $\infty - \infty$ wird jetzt die in (5) auftretende additive Konstante J berechnet. Man führt zu diesem Zweck $U = U_0 + f(T)$ in (5) ein und erhält

$$A = U_0 - T\int \frac{f(T)\,\mathrm{d}T}{T^2} + JT$$

sowie unter Benutzung von (2)

$$\lim\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -\lim\int \frac{f(T)\,\mathrm{d}T}{T^2} - \lim\frac{f(T)}{T} + J = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Da nun $f(T) = \int\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \mathrm{d}T$ ist, findet man für den unbestimmten Ausdruck $\lim\frac{f(T)}{T}$ (für $T = 0$) den Wert $\lim\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0$ (für $T = 0$). Ebenso verschwindet der limes des ersten Integrales und somit auch die Konstante J[1]). Es wäre also $\frac{A}{T} = X$, und es ergeben sich nachstehende Schlußfolgerungen:

In (7) *wird* $\infty - \infty = 0$. *Die Integralwerte für die unteren Grenzen in* (6) *sind demnach bedeutungslos. Die durch die Schreibweise der Nernstschen Gleichung* (4) *angedeutete Rechnungsregel ist daher theoretisch wohlbegründet. Die Formeln* (4) *und* (7) *sind inhaltlich identisch, da* $X = -\int^T \frac{U\,\mathrm{d}T}{T^2}$ *ist.*

Daß Gleichung (4) korrekt arbeitet, zeigt auch folgendes Beispiel: Nach P. Debye ist für feste Stoffe bei tiefen Temperaturen $c_v = 4\alpha T^3$. Daher wäre entsprechend der Kirchhoffschen Beziehung

$$U = U_0 + \delta T^4$$

sowie nach (4)

$$A = U_0 - \frac{\delta}{3} T^4$$

bzw., wie der dritte Hauptsatz fordert,

$$\lim\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \lim\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Deutlich beweist überdies vorstehendes Beispiel, daß in (4) eine untere Integralgrenze nicht angebbar ist. Wählte man als solche etwa 0, so käme man zu dem widersinnigen Ergebnis $A = -\infty$ (für $T = 0$). Nebenbei sei bemerkt, daß die Einführung des aus der Debyeschen spezifischen Wärme

[1]) Vgl. auch F. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem (S. 30ff.). Stuttgart, Ferdinand Enke, 1912.

berechneten Wertes von U in den obigen Rechnungsgang an Stelle der benutzten Mac Laurinschen Reihe natürlich keine grundsätzliche Änderung der Resultate verursacht.

Übrigens gelten vorstehende Betrachtungen bei geringen sinngemäßen Änderungen auch für den Fall, daß der Druck p als variabler Parameter gewählt wird, d. h. daß man von den Gleichungen

$$F - W = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \tag{1a}$$

und

$$\lim\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = \lim\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (\text{für } T = 0) \tag{2a}$$

ausgeht, in denen F das thermodynamische Potential $(pv - A)$ und W die Gibbssche Wärmefunktion $(-U + pv)$ bezeichnen[1]).

Für das freundliche Interesse, das Herr Geheimrat Dr. W. Nernst und Herr Privatdozent Dr. W. Orthmann (Physikalisches Institut der Universität Berlin) den vorstehenden Ausführungen entgegenbrachten, möchte ich an dieser Stelle besonders danken.

[1]) Vgl. auch M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik. 9. Aufl. (S. 269ff.). Berlin und Leipzig, Walter de Gruyter & Co., 1930.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Permeabilität von Nickel und Eisen bei sehr kleinen Wellenlängen $\lambda = 4$ bis 10 m.

Von **J. Müller** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933.)

Es wird die Frequenzabhängigkeit der wirksamen Permeabilität für kleine Wechselfelder an verschiedenen Punkten der Magnetisierungskurve mittels einer bolometrischen Meßmethode in dem angegebenen Bereich untersucht.

Das Meßprinzip, welches der Bestimmung der Permeabilität bei sehr hohen Frequenzen zugrunde liegt, besteht darin, daß zunächst der Hochfrequenzwiderstand eines ferromagnetischen Drahtes gemessen wird. Aus der Abweichung des Hochfrequenzwiderstandes vom Gleichstromwiderstand kann dann mit Hilfe der Formeln für den elektrischen Hauteffekt, unter der Annahme einer über den gesamten Drahtquerschnitt konstanten Leitfähigkeit, die wirksame Permeabilität errechnet werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Messung des Wirkwiderstandes nach einer thermischen und zwar bolometrischen Meßmethode. Durch den zu untersuchenden ferromagnetischen Draht, der mit einem unmagnetischen Draht (Pt) in Reihe geschaltet ist, wird ein Hochfrequenzstrom geschickt. Aus der Erwärmung des Platindrahtes und seinem bekannten Hochfrequenzwiderstand kann die hochfrequente Stromstärke bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, daß in beiden Drähten die Beträge der Hochfrequenzstromstärken die gleichen sind, kann aus der Erwärmung des ferromagnetischen Drahtes und der nunmehr bekannten Hochfrequenzstromstärke der Wirkwiderstand des ferromagnetischen Drahtes gefunden werden. Der Zusammenhang zwischen den in den Drähten pro Sekunde erzeugten Energiemengen und den Erwärmungen derselben wird dabei durch eine vorhergehende Eichung mit Gleichstrom festgestellt. Die Erwärmung selbst wird aus der Änderung des Gleichstromwiderstandes bestimmt. Die bolometrische Meßmethode wurde deshalb verwendet, weil die Frequenzabhängigkeit der Permeabilität in verschiedenen Magnetisierungszuständen untersucht werden sollte. Der Gleichstrom, der zur Messung der Temperaturerhöhung durch den ferromagnetischen Draht geschickt wird, dient dabei gleichzeitig zur Erzeugung eines zirkularen Gleichstrommagnetfeldes. Die magnetische Feldstärke im Innern eines vom Gleichstrom durchflossenen Drahtes nimmt bekanntlich proportional mit der Entfernung von der

Drahtachse zu. Da sich jedoch die hochfrequenten Magnetisierungsvorgänge infolge des Hauteffekts im wesentlichen in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche des Drahtes abspielen, so kommt für die Einwirkung des zirkularen Gleichstrommagnetfeldes auf die Hochfrequenzpermeabilität lediglich die Randfeldstärke in Frage.

Versuchsanordnung.

I. Hochfrequenter Teil. Den Aufbau der gesamten Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Zur Herstellung der hochfrequenten Ströme dient eine Gegentaktanordnung von Holborn mit zwei Telefunkenröhren (RE 134) als

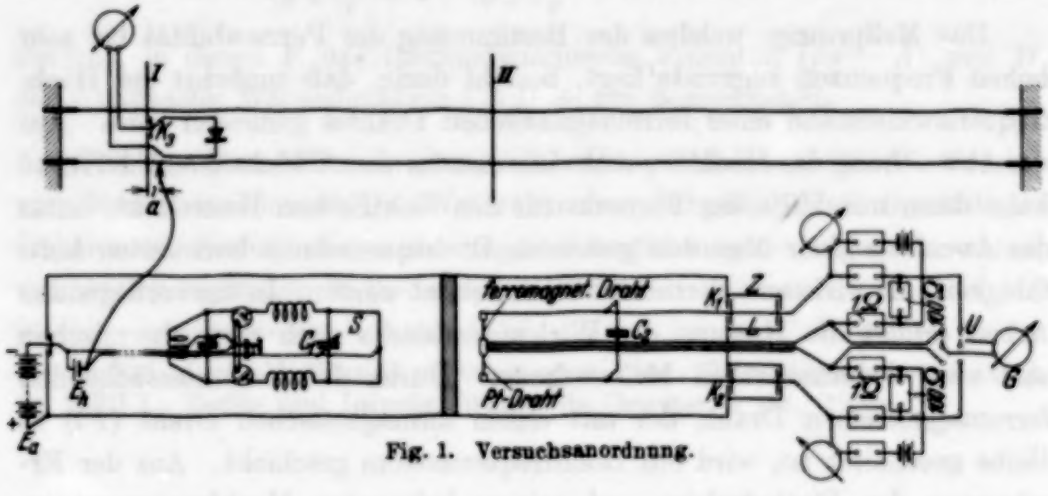


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Schwingungserzeuger. Die Anodenspannung E_a beträgt etwa 200 Volt, die Anodengleichstromleistung beider Röhren zusammen etwa 8 Watt. Unmittelbar in den Anodenkreis eingeschaltet befindet sich zur Verringerung der Oberwellen und zur Erzielung eines großen Kopplungsabstandes zwischen Sender und Empfänger ein Schwingungskreis S, bestehend aus einer einzigen Windung und dem Kondensator C_1. Der hochfrequente Teil des Empfängers besteht aus den beiden äußeren Leitern und dem Kondensator C_2. Der Empfänger kann als ein Paralleldrahtsystem betrachtet werden, in dessen einem Strombauche sich die unmittelbar in Serie geschalteten Drähte befinden, während der hochfrequente Kurzschluß am anderen Ende mittels der Kondensatoren K_1 und K_2 hergestellt ist. Die Einstellung auf Resonanz erfolgt durch Abstimmung des Senders. Der mittlere Leiter zusammen mit den hochfrequenzführenden beiden äußeren Leitern dient zur getrennten Messung des Gleichstromwiderstandes der beiden Drähte. Der mittlere Leiter besteht aus einem Kupferrohr, in dessen Inneren sich ein Kupferstab isoliert befindet. Das Kupferrohr und der

Kupferstab sind nur an den Anschlußstellen an die Meßdrähte miteinander leitend verbunden. Hierdurch wird erreicht, daß die Gleichstromkreise für die beiden Meßdrähte nur in einem einzigen Punkte zusammenhängen, wodurch ein gemeinsamer Spannungsabfall über den mittleren Leiter vermieden wird. Zum Schutz gegen thermische Störungen (Luftströmungen, Wärmestrahlung) und zum Schutz gegen äußere Beeinflussung von Frequenz und Intensität der hochfrequenten Schwingungen ist die gesamte hochfrequente Anordnung in einem Kanal aus Zinkblech untergebracht. Innerhalb des Blechkanals ist der Raum, in welchem sich der Empfänger befindet, von dem des Senders durch eine wärmeisolierende Zwischenwand getrennt. Außerdem ist noch eine derartige Zwischenwand zwischen den beiden Meßdrähten angebracht (in Fig. 1 nicht gezeichnet), um eine gegenseitige Störung der durch die Erwärmungen der Meßdrähte entstehenden Luftströmungen zu vermeiden. Zur Erzielung einer vollkommenen Abschirmung sind die beiden äußeren Leiter, die zur Messung des Gleichstromwiderstandes der Meßdrähte aus dem Blechkanal herausgeführt werden müssen, je mit einer eingliedrigen Drosselkette versehen. Als Selbstinduktion wirkt hierbei der stabförmige Leiter L innerhalb des Zylinders Z.

Die Messung der Wellenlänge geschieht mit Hilfe einer sogenannten Plattenbrücke. Die Wellenlänge wird hierbei als der doppelte Abstand zweier kreisförmiger Platten gemessen. An der festen Platte I (Fig. 1) ist zum Nachweis der Resonanz eine kleine Schleife mit Detektor und Kurzschlußkondensator K_3 angebracht. Als Gleichstrommeßinstrument dient ein Mikroamperemeter. Die Energiezuführung zu dem frei im Raum gespannten Lechersystem geschieht mittels galvanischer Kopplung. Ein dünner Kupferdraht ist mit dem einen Ende in der Nähe des Spannungsknotens der festen Platte I ($a = 1$ cm) befestigt. Das andere Ende desselben steht mit einer Batteriezuführung innerhalb des Senders in Verbindung. Infolge der großen Empfindlichkeit des Detektors und des Meßinstrumentes genügt diese geringe Kopplung, um eine bequeme Messung der Wellenlänge zu ermöglichen. Platte II ist beweglich und kann mittels eines Schnurzuges verschoben werden.

Es soll zunächst untersucht werden, in welcher Weise die Stromverteilung bei verschiedenen Meßdrähten durch den mittleren Leiter geändert wird. Dabei wird angenommen, daß sonst eine vollkommene Symmetrie des Schwingungskreises und der eingekoppelten Spannung in bezug auf den mittleren Leiter besteht. $\mathfrak{R}_1 = R_1 + j\omega L_1$ und $\mathfrak{R}_2 = R_2 + j\omega L_2$ sind die Ersatzwiderstände der beiden Meßdrähte, bestehend aus einer Serienschaltung eines Widerstandes und einer Selbstinduktion (Fig. 2). c sind

die Eigenkapazitäten des Halters, die infolge der symmetrischen Konstruktion desselben als gleich angesehen werden können. $\mathfrak{J} + i/2$ und $\mathfrak{J} - i/2$ sind die Hochfrequenzstromstärken in $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$. i ist der Strom-welcher durch die Unsymmetrie von $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ vom mittleren Leiter auf,

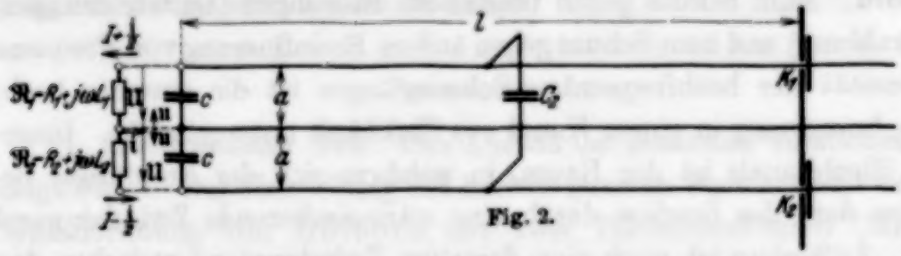


Fig. 2.

genommen wird. Die Spannungsabfälle in $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_2$ sollen in folgender Weise durch die Spannungen $\mathfrak{U}$ und u dargestellt werden:

$$\mathfrak{U} - u = \left(\mathfrak{J} + \frac{i}{2}\right)\mathfrak{R}_1, \quad \mathfrak{U} + u = \left(\mathfrak{J} - \frac{i}{2}\right)\mathfrak{R}_2.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen folgt:

$$2u = \mathfrak{J}(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1) - \frac{i}{2}(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2).$$

Durch Auflösung nach $i/\mathfrak{J}$:

$$\frac{i}{\mathfrak{J}} = \frac{(\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1)}{\frac{2u}{i} + \frac{\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2}{2}}.$$

Der Wert $\mathfrak{R}_3 = u/i$ stellt den Widerstand eines Systems dar, welches durch die Spannung u angeregt wird. Dasselbe kann als ein Paralleldrahtsystem betrachtet werden, dessen Drähte an der Erregungsstelle durch die Kondensatoren c und im Abstande l wegen der großen Kondensatoren K_1 und K_2 durch eine Platte überbrückt sind. Die Kapazität C_2 kann nicht als eine Überbrückung angesehen werden, da dieselbe mit den beiden äußeren Leitern in Verbindung steht und gegenüberliegende Punkte sich für diese Erregung auf gleichem Potential befinden. Aus der Kabelgleichung errechnet sich der Widerstand einer Leitung von der Länge l, die am Ende kurzgeschlossen ist, bei Vernachlässigung des Ohmschen Widerstandes zu:

$$\mathfrak{R} = j Z \operatorname{tang} 2\pi \frac{l}{\lambda}.$$

λ ist die Wellenlänge der hochfrequenten Schwingungen. Z ist der Wellenwiderstand der Leitung und beträgt:

$$Z = \sqrt{\frac{L}{C}} \text{ und da } L \cdot C = \Theta \Delta = \frac{1}{c^2}, \text{ so gilt } Z = c\,L.$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, L die Induktivität pro Zentimeter Leiterlänge. L ist im vorliegenden Falle als die Betriebsinduktivität des mittleren Leiters gegenüber den beiden äußeren Leitern zu berechnen. Fließt im mittleren Leiter der Strom i in den beiden äußeren Leitern je $i/2$, so ist der Kraftfluß, den diese Stromverteilung pro Zentimeter Leiterlänge zwischen dem mittleren und einem äußeren Leiter vom Abstande a hindurchschickt:

$$\varphi = \frac{\Theta i}{2\pi} \ln \frac{a}{\varrho} + \Theta \frac{i/2}{2\pi} \ln \frac{a}{\varrho} - \Theta \frac{i/2}{2\pi} \ln \frac{2a}{1a},$$

wenn ϱ der Radius der Leiter und a/ϱ groß ist. Somit folgt für L:

$$L = \frac{\Theta}{2\pi} \frac{3}{2} \ln \frac{a}{\sqrt[3]{2}\,\varrho} = 3 \ln \frac{a}{\sqrt[3]{2}\,\varrho} 10^{-9} \text{ (Henry/cm)}.$$

Mit Berücksichtigung der Kapazität c erhält man für den Widerstand $\Re_3$ des Systems:

$$\Re_3 = \frac{1}{\frac{1}{\Re} + 2j\omega c}.$$

Die Werte, wie sie bei den Messungen verwendet wurden, betrugen: $l = 57$ cm, $a = 5$ cm, $\varrho = 0{,}3$ cm. Die Kapazität des Halters wurde zu $c = {}^1/_{10}$ cm gemessen. Hieraus folgt für L:

$$L = 3 \ln \frac{5}{\sqrt[3]{2}\;0{,}3} \cdot 10^{-9} = 7{,}75\,10^{-9} \text{ (Henry/cm)}.$$

und für den Wellenwiderstand:

$$Z = cL = 3 \cdot 10^{10} \cdot 7{,}75 \cdot 10^{-9} = 232 \text{ (Ohm)}.$$

Der Einfluß der Kapazität c in der Formel für $\Re_3$ macht sich am stärksten bei den kürzesten Wellen bemerkbar. Für die kleinste bei den Versuchen verwendete Wellenlänge $\lambda = 4{,}2$ m wird der Wert von $\Re_3$ um etwa 3% gegenüber $\Re$ vergrößert.

In der endgültigen Formel für $\mathfrak{i}/\mathfrak{J}$ sei deshalb $\Re_3$ durch $\Re$ ersetzt. Außerdem kann in dem Ausdruck für $\frac{\mathfrak{i}}{\mathfrak{J}} \frac{(\Re_1 + \Re_2)}{4}$ gegen $\frac{\mathfrak{u}}{\mathfrak{i}} = \Re_3 \sim \Re$ vernachlässigt werden. $\Re$ ist am kleinsten für die größte verwendete Wellenlänge $\lambda = 10{,}2$ m. $\Re = j\,232 \operatorname{tg} 2\pi \frac{57}{1020} = j\,85$ (Ohm). Die Summe der Wirkwiderstände der beiden Meßdrähte betrug bei den Untersuchungen maximal etwa 5 (Ohm). Demnach ruft dieses Glied eine Phasenabweichung des Nenners um $\frac{5/4}{j\,85} = -j\,0{,}015$ hervor.

Man erhält dann für $\mathfrak{i}/\mathfrak{J}$:

$$\frac{\mathfrak{i}}{\mathfrak{J}} = \frac{\mathfrak{R}_2 - \mathfrak{R}_1}{2j\,Z\,\mathrm{tg}\,2\pi\,\frac{l}{\lambda}}.$$

Da für die Erwärmung der Drähte allein der Absolutbetrag der Stromstärke maßgebend ist, so kommt für die Stromabweichung in den Meßdrähten bei kleinen Verschiedenheiten der Teil von $\mathfrak{i}$ in Frage, der mit $\mathfrak{J}$ in Phase ist. Da der Nenner eine imaginäre Größe enthält, so führt demnach eine Verschiedenheit der Induktivitäten der beiden Meßdrähte zu einer Stromabweichung. In dem Meßdraht $\mathfrak{R}_1$ beträgt die Stromstärke:

$$\left|\left(\mathfrak{J} + \frac{\mathfrak{i}}{2}\right)\right| = |\mathfrak{J}|\left|\left(1 + \frac{\mathfrak{i}}{2\mathfrak{J}}\right)\right| = |\mathfrak{J}|\left(1 + \frac{j\omega\,(L_2 - L_1)}{j\,4\,Z\,\mathrm{tg}\,2\pi\,\frac{l}{\lambda}}\right).$$

In dem Meßdraht $\mathfrak{R}_2$ beträgt die Stromstärke:

$$\left|\left(\mathfrak{J} - \frac{\mathfrak{i}}{2}\right)\right| = |\mathfrak{J}|\left|\left(1 - \frac{\mathfrak{i}}{2\mathfrak{J}}\right)\right| = |\mathfrak{J}|\left(1 - \frac{j\omega\,(L_2 - L_1)}{j\,4\,Z\,\mathrm{tg}\,2\pi\,\frac{l}{\lambda}}\right).$$

Die gesamte prozentuale Stromabweichung beträgt demnach:

$$100 \cdot \frac{\omega\,(L_2 - L_1)}{2\,Z\,\mathrm{tg}\,2\pi\,\frac{l}{\lambda}}\,(\%).$$

Die Verschiedenheit der Induktivitäten setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einmal aus dem Unterschied der inneren Selbstinduktionskoeffizienten und dann aus den bei Verwendung verschiedener Drahtstärken hervorgerufenen verschiedenen äußeren Selbstinduktionskoeffizienten. Man erkennt aus der Formel für die Stromabweichung, daß der Meßdraht, welcher die geringere Induktivität besitzt, die größere Stromstärke führt. Die Größenordnung des Fehlers wird in jedem einzelnen Falle im folgenden angegeben. Die dabei maximal auftretende Korrektur in der Stromverteilung beträgt etwa 1 %, so daß die zwei Vernachlässigungen bei der Ableitung der Formel unbedenklich erscheinen. Zu diesen Stromabweichungen addieren sich noch diejenigen hinzu, welche durch die Unsymmetrien der Schwingungskreise verursacht werden. Um die letzteren zu bestimmen, wurde bei zwei gleichen Platindrähten von gleicher Länge (3 cm) und Durchmesser (0,0025 cm) die Stromverteilung untersucht. Die Abweichung des Hochfrequenzwiderstandes R_w vom Gleichstrom-

widerstand R_0 für die verwendeten Platindrähte errechnet sich aus den Formeln für den elektrischen Hauteffekt bei kleinen Werten von k:

$$\frac{R_w}{R_0} = 1 + \frac{1}{6}k^4 + \cdots, \quad \text{wobei} \quad k^2 = \frac{\omega \Theta \lambda r^2}{8}.$$

Demnach folgt für k bei der kleinsten verwendeten Wellenlänge 4,2 m und einer Leitfähigkeit $\lambda = 10^5 \left(\frac{1}{\text{Ohm cm}}\right)$:

$$k = \sqrt{\frac{2\pi}{1{,}3} 10^8 \, 4\pi \, 10^{-9} \cdot 10^5} \cdot \frac{2{,}5}{2} 10^{-3} = 0{,}35 \text{ und damit } \frac{R_w}{R_0} = 1{,}002.$$

Die Widerstandserhöhung beträgt etwa $2^0/_{00}$.

Die beiden Platindrähte wurden zu zwei Zweigen einer Wheatstoneschen Brücke ausgebildet. Außerdem konnte noch der Widerstand des einen Platindrahtes getrennt gemessen werden. Zur Bestimmung der Stromverteilung wurde nun so vorgegangen, daß zunächst mit Hilfe der Widerstandsmessung des einen Platindrahtes die gleiche Erwärmung durch niederfrequenten Wechselstrom mit der Periodenzahl $\nu = 50$ und dem Hochfrequenzstrom eingestellt wurde. Sodann wurde der Unterschied der Erwärmungen durch niederfrequenten Wechselstrom und Hochfrequenzstrom im anderen Platindraht gemessen. Hierbei ergab sich in dem zu untersuchenden Wellenlängenbereich von 4 bis 10 m eine Stromabweichung von etwa $^1/_2\%$. Die Verwendung von Gleichstrom an Stelle des Wechselstroms $\nu = 50$ ergab die gleichen Werte. Nunmehr konnte auch untersucht werden, in welcher Weise die Stromverteilung durch Veränderungen am Schwingungskreis beeinflußt wurde. Insbesondere wurde eine berechenbare Veränderung des äußeren Selbstinduktionskoeffizienten eines Leiters dadurch vorgenommen, daß ein Leiter mittels zweier Metallhülsen von der Länge l_1 verdickt wurde. Falls die Verdickung im Strombauch ausgeführt wird, verringert sich die Induktivität um den Betrag $L = l_1 \frac{\Theta}{2\pi} \ln \frac{R}{\varrho}$ (Henry), wobei R der Radius der Metallhülse ist, und ϱ den Radius des Leiters darstellt. Sowohl der Sinn als auch die Größe der entstehenden Stromabweichung in den beiden Platindrähten stimmt mit der oben angegebenen Beziehung überein. Ein Einfluß einer kapazitiven Erregung des Empfängers auf die Stromverteilung bei zu geringem Kopplungsabstand zwischen Sender und Empfänger konnte nicht festgestellt werden. Derselbe war bei den Versuchen stets größer als 5 cm.

II. Gleichstromteil. Den Aufbau der Gleichstromanordnung zeigt Fig. 3. Die Widerstände $R_3 = 1$ Ohm und $R_4 = 100$ Ohm sind feste Manganinwiderstände. R_2 ist ein S. H. Präzisionsstöpselwiderstand mit einer kleinsten stöpselbaren Einheit von $^1/_{10}$ Ohm. Als Anzeigeinstrument dient ein S. H. Drehspulspiegelgalvanometer mit einer Stromempfindlichkeit von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Amp./mm/m und einem inneren Widerstand von 200 Ohm. R_g stellt einen stufenförmig veränderbaren Vorwiderstand dar. Der Batteriestromkreis enthält einen technischen Ruhstrat-Stöpselwiderstand mit einer kleinsten stöpselbaren Einheit von $^1/_{10}$ Ohm und ein 10 Ohm-Instrument mit verschiedenen Meßbereichen zur Messung des Gleichstroms J. Um die Stromstärke J kontinuierlich zu regeln, ist noch ein stetig veränderlicher Widerstand von $^2/_{10}$ Ohm vorgesehen. Derselbe besteht aus einem Manganindraht, der in Quecksilber eintaucht. Der Widerstand wurde nur bei der Eichung benutzt und war bei den eigentlichen Messungen ausgeschaltet. Mit Rücksicht auf Thermospannungen wurden sämtliche Verbindungsleitungen innerhalb der Brückenanordnung aus Kupfer gewählt, da Kupfer eine geringe Thermospannung gegen Manganin besitzt. Die Befestigung der Meßdrähte geschah durch Klemmkontakte. Der Aufbau der Wheatstoneschen Brücken ist für beide Meßdrähte der gleiche.

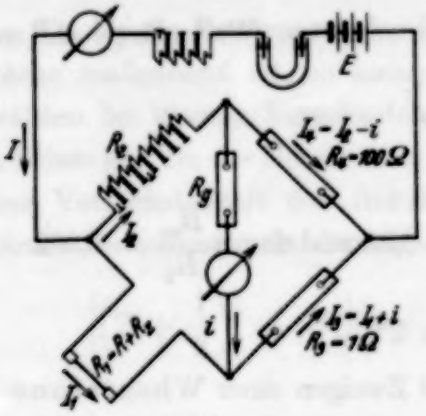


Fig. 3. Gleichstrommeßanordnung.

Eichung.

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der dem Meßdraht zugeführten Leistung und seiner Änderung des Gleichstromwiderstands wurde in folgender Weise vorgegangen: Ein bestimmter Widerstand R_2 in der Nähe des zu untersuchenden Arbeitspunktes wurde eingestellt und die Stromstärke J so lange verändert, bis das Galvanometer stromlos war. Die Stromstärke J muß dabei so groß gewählt werden, daß durch die in dem Meßdraht vernichtete Gleichstromleistung eine Erwärmung und damit eine Widerstandserhöhung des Meßdrahtes auftritt. Beträgt dann die Stromstärke im Meßdraht J_1, welche um 1% kleiner als die im 10 Ohm-Instrument gemessene Stromstärke J ist, und R_z den Widerstand der Zuleitungen, so ist die im Meßdraht umgesetzte Leistung:

$$J_1^2 \left(\frac{R_2}{100} - R_z \right).$$

R_2 wurde nun schrittweise um $^1/_{10}$ Ohm vergrößert und hierzu die jeweilige Stromstärke J_1 bzw. J eingestellt, welche zur Stromlosigkeit des Galvanometers führte. In der Nähe des Arbeitspunktes kann die Abhängigkeit der Änderung des Gleichstromwiderstands von der umgesetzten Gleichstromleistung durch eine Gerade dargestellt werden. Sei S der Richtungsfaktor dieser Geraden, so ergibt sich für die Erhöhung des Leistungsumsatzes N, der einer Widerstandserhöhung ΔR entspricht:

$$N = S \cdot \Delta R.$$

Bestimmung der Wechselstromleistung $\mathfrak{N}$.

Wird durch den Meßdraht, in welchem je nach dem Arbeitspunkt eine bestimmte Stromstärke J_1 eingestellt ist, ein Wechselstrom hindurchgeschickt, so soll sich der Gleichstromwiderstand um den Betrag ΔR ändern. Nach dem Vorhergehenden bedeutet dies, daß in dem Draht nunmehr die Leistung $S \cdot \Delta R$ mehr umgesetzt wird. Ihre Entstehung verdankt diese Leistung zwei Ursachen. Einmal der Wechselstromleistung $\mathfrak{N}$ und weiterhin der Gleichstromleistung $J_1^2 \cdot \Delta R$, vorausgesetzt, daß sich der Strom J_1 durch die Erhöhung des Widerstands nicht merklich geändert hat, was durch ausreichende Dimensionierung der Batterie $E = 6$ Volt erreicht werden kann. Die Wechselstromleistung erhält man aus:

$$\mathfrak{N} + J_1^2 \Delta R = S \cdot \Delta R \quad \text{zu} \quad \mathfrak{N} = (S - J_1^2)\, \Delta R,$$

und wenn für $S - J_1^2$, S_w die wirksame Steilheit gesetzt wird:

$$\mathfrak{N} = S_w \Delta R.$$

Bestimmung der Widerstandsänderung ΔR.

Zur Messung der Änderung des Gleichstromwiderstands ΔR wurde die Ausschlagsmethode gewählt. Nach den Kirchhoffschen Knotenpunkts- und Maschenregeln erhält man für die Brückenanordnung die Beziehungen:

$$J_1 R_1 = (J - J_1)\, R_2 + iG; \quad (J - J_1 - i)\, R_4 = (J_1 + i)\, R_3 + iG,$$

wobei G den Gesamtwiderstand des Galvanometerkreises bedeutet. Durch Elimination von J_1 ergibt sich der Galvanometerstrom i:

$$i = J \frac{R_1 R_4 - R_2 R_3}{(R_1 + R_2)(R_3 + R_4) + G(R_1 + R_2 + R_3 + R_4)}.$$

Weicht R_1 um ΔR von dem Wert R_{10} ab, der Stromlosigkeit ergibt, so erhält man für i:

$$i = J \frac{\Delta R\, R_4}{(R_{10} + R_2)(R_3 + R_4) + G(R_{10} + R_2 + R_3 + R_4) + \Delta R(G + R_3 + R_4)}.$$

Setzt man die verwendeten Werte von R_3 und R_4 ein und schreibt für $Gi = c$, wobei c die Galvanometerkonstante $c = 2{,}96 \cdot 10^{-6}$ (Volt/mm/m) und α den entstehenden Ausschlag in Millimeter bedeutet, so ergibt sich für ΔR, da die Veränderung des Nenners durch den Ausdruck mit ΔR vernachlässigt werden kann:

$$\Delta R = \frac{c\,1{,}01}{J}\left[\frac{R_2}{100}\left(\frac{101}{G}+1\right)+1\right]\alpha = C\cdot\alpha.$$

Die Wechselstromleistung erhält man nunmehr direkt aus der Ausschlagsänderung am Galvanometer zu:

$$\mathfrak{N} = S_w \cdot C \cdot \alpha.$$

Die Eichung mit Gleichstrom ist dann vollkommen richtig, wenn die örtliche Verteilung der Wärmeerzeugung bei Gleichstrom und Wechselstrom die gleiche ist. Bei stark ausgebildetem Hauteffekt findet bei Hochfrequenz die Wärmeentwicklung in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche statt. Setzt man eine radiale äußere Wärmeabführung voraus, so ist in den mittleren Teilen des Drahtes im Grenzfalle eines sehr stark ausgebildeten Hauteffekts die Temperatur an jeder Stelle des Querschnitts die gleiche, da im Innern keine Wärme erzeugt wird. Wird durch den Draht ein Gleichstrom geschickt, so ist die Temperatur im Innern größer, da ein radiales Temperaturgefälle bestehen muß, um die im Kern des Drahtes entstehenden Wärmemengen abzuführen. Sei n die Wärmemenge, welche in 1 cm Länge eines Drahtes vom Radius r pro Sekunde durch einen Gleichstrom erzeugt wird, so ist $n\,\frac{x^2}{r^2}$ die Wärmemenge, die im stationären Zustand durch einen Zylinder vom Radius x und der Länge 1 cm mit der Oberfläche $2\,x\,\pi\ 1\ \mathrm{cm}^2$ in der Sekunde hindurchtritt. Hierdurch entsteht an dieser Stelle ein radiales Temperaturgefälle mit dem Gradienten $\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}\,x}$.

$$\frac{\mathrm{d}\,T}{\mathrm{d}\,x} = -\frac{1}{k}\,n\,\frac{x^2}{r^2}\,\frac{1}{2\,x\,\pi},$$

wobei k die Wärmeleitfähigkeit darstellt. Durch einmalige Integration nach x und Einführung der Bedingung, daß an der Oberfläche des Drahtes $x = r$ die Temperatur T_r ist, erhält man:

$$T_x - T_r = \frac{n}{2\,\pi\,k\,r^2}\left(\frac{r^2-x^2}{2}\right).$$

Die mittlere Übertemperatur $T_m - T_r$, welche für den zu messenden Gleichstromwiderstand maßgebend ist, ergibt sich zu:

$$T_m - T_r = \frac{n}{4\pi k r^2} \frac{\int_0^r (r^2 - x^2) 2x\pi \, dx}{\int_0^r 2x\pi \, dx} = \frac{n}{4\pi k r^2} \frac{r^2 r^2/2 - r^2/4}{r^2/2} = \frac{n}{8\pi k}.$$

Wird demnach der Draht mit Gleichstrom geeicht, so beträgt der maximale Fehler für die Wechselstromleistung $\mathfrak{N}$ im Falle eines sehr stark ausgebildeten Hauteffekts:

$$\frac{\Delta \mathfrak{N}}{\mathfrak{N}} = \frac{T_m - T_r}{T_r - T_0} = \frac{n}{8\pi k (T_r - T_0)},$$

wobei T_0 die Temperatur der Umgebung ist. Die relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta R}{R} = \beta (T_r - T_0)$ an Stelle der Temperaturänderung $T_r - T_0$ und $\Delta R = N/S$ eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\Delta \mathfrak{N}}{\mathfrak{N}} = \frac{n S R}{8\pi k N} = \frac{S R}{8\pi k} = \frac{S}{8\pi^2 \lambda k r^2}.$$

Für einen Eisendraht vom Durchmesser 0,15 mm betrug $S \sim 2 \left(\frac{\text{Watt}}{\text{Ohm}}\right)$, die Wärmeleitfähigkeit $k \sim \frac{1}{6} 4$ (Watt/Ohm/cm cm²), der Proportionalitätsfaktor der relativen Widerstandsänderung mit der Temperatur $\beta \sim 0{,}004$ (1/Ohm) und die Leitfähigkeit $\lambda = 10^5$ (1/Ohm cm). Unter Benutzung dieser Werte ergibt sich der relative Fehler zu:

$$\frac{\Delta \mathfrak{N}}{\mathfrak{N}} = 3 \cdot 10^{-5}.$$

Dieser Fehler ist kleiner als $^1/_{10}{}^0/_{00}$ und kann deshalb vernachlässigt werden. Weiterhin ist die örtliche Verteilung der Wärmeerzeugung längs des Drahtes bei Gleichstrom und Wechselstrom im Falle eines stark ausgebildeten Hauteffekts verschieden. Infolge der Wärmeableitung nimmt die Temperatur an den Enden des Drahtes ab. Wird durch den Draht ein Gleichstrom geschickt, so ist die Wärmeentwicklung an jeder Stelle proportional $\overline{R}_0 (1 + \beta T)$, wobei $\overline{R}_0$ den Widerstand bei Zimmertemperatur und T die Übertemperatur des betreffenden Punktes bedeutet. Wird durch den Draht ein Hochfrequenzstrom geschickt, so ist, da der Wirkwiderstand im Falle eines stark ausgebildeten Hauteffekts durch:

$$R_w = R_0 \sqrt{\frac{\omega \Theta \lambda}{8}} r = R_0 \sqrt{\frac{\omega \Theta}{8\pi R_{0l}}} = \sqrt{\frac{\omega \Theta}{8\pi} \overline{R}_0 (1 + \beta T)}$$

dargestellt werden kann, die Wärmeentwicklung jeweils proportional $\overline{R}_w \sqrt{(1+\beta T)}$ und bei kleinen Übertemperaturen T proportional $\overline{R}_w\left(1+\frac{\beta}{2}T\right)$. Die Wärmeerzeugung ist demnach bei sehr hohen Frequenzen gleichmäßiger über die Drahtlänge verteilt. Der Fehler, der hierdurch bei der Bestimmung der Wechselstromleistung entsteht, ist um so kleiner, je geringer der Einfluß der Wärmeableitung an den Drahtenden ist und je geringer die maximal verwendeten Übertemperaturen sind. Bei den Versuchen betrug die maximale relative Widerstandsänderung etwa 20%. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Fehler in der Bestimmung der Wechselstromleistung $\mathfrak{N}$ aus der Gleichstromwiderstandsänderung ΔR bei stark ausgebildetem Hauteffekt keinen Einfluß auf den Frequenzgang der Permeabilität besitzen, sondern nur den absoluten Betrag derselben verändern.

Ausführung einer Messung.

Nachdem zuerst Sender und Empfänger aufeinander abgestimmt worden waren, wurde der Sender innerhalb des Blechkanals so weit vom Empfänger entfernt, daß keine nachweisbare Erregung desselben stattfand. Mittels des Umschalters U in Fig. 1 konnten die Galvanometeranfangsstellungen für die beiden Meßdrähte gemessen werden. Nunmehr wurde der Sender an eine bestimmte Stelle in der Nähe des Empfängers gebracht und hierdurch ein Hochfrequenzstrom durch die beiden Meßdrähte geschickt. Für die Messung ist es wesentlich, daß die Ablesungen der Widerstandswerte der beiden Meßdrähte bei der gleichen Hochfrequenzstromstärke erfolgen. Da jedoch die Intensität der hochfrequenten Schwingungen des Senders einen zeitlichen Gang besaß, der insbesondere bei den kürzeren Wellen nicht vermieden werden konnte und bei den Versuchen nur ein Galvanometer zur Verfügung stand, so konnten die Messungen zweier zusammengehöriger Widerstandswerte nicht gleichzeitig vorgenommen werden. Seien durch 1 bzw. 2 Ablesungen des einen bzw. anderen Widerstandswertes dargestellt, so wurden die Ablesungen in folgender Weise in gleichen Zeitabständen vorgenommen: 1 2 2 1, 1 2 2 1, 1 2 2 1. Bei der Mittelbildung der Werte 1 und 2 wird hierbei ein gleichmäßiger Gang des Ausschlags eliminiert. Die Zeit, welche zwischen zwei Ablesungen 1 und 2 besteht, muß größer (15 Sekunden) als die Einstelldauer des Galvanometers (etwa 5 Sekunden) sein. Jeder einzelne Meßpunkt kam auf diese Weise durch sechs einzelne Ablesungen zustande. Sodann wurde die Wellenlänge gemessen, der Sender wieder in seine ursprüngliche Stellung gebracht und die Galvanometeranfangsstellungen kontrolliert.

Bestimmung des Wirkwiderstandes eines Platindrahtes (Durchmesser 0,1 mm).

Zur Prüfung der Meßanordnung wurde zunächst der Hauteffekt eines 0,1 mm dicken Platindrahtes bestimmt. Als zweiter Meßdraht diente dabei ein 0,025 mm dicker Platindraht, dessen Wirkwiderstand bei der geringsten verwendeten Wellenlänge $\lambda = 4{,}2$ m, wie bereits oben gezeigt wurde, um $2\,^0/_{00}$ von seinem Gleichstromwiderstand abweicht. Infolge des großen Dickenverhältnisses der beiden Meßdrähte (1 : 4) ist die Erwärmung des dünneren Platindrahtes eine erheblich größere. Aus diesem Grunde kann der Zusammenhang zwischen der im dünneren Draht umgesetzten Energie und seiner Widerstandsänderung nicht mehr als geradlinig angenommen werden. Bei der Eichung mit Gleichstrom wurde dabei so vorgegangen, daß ein Gleichstrom durch den Draht hindurchgeschickt wurde, der ungefähr die gleiche Widerstandsänderung, wie sie bei dem Hochfrequenzstrom auftrat, hervorrief. Die dem Meßdraht zugeführte Leistung zur Erzielung der Widerstandsänderung ΔR_m sei N' und damit $S' = N'/\Delta R_m$. In der Umgebung dieses Punktes kann der Zusammenhang zwischen der Leistung und der Widerstandsänderung durch eine Gerade ersetzt werden: S''. Demnach beträgt die gesamte umgesetzte Leistung N bei einer Widerstandsänderung ΔR in der Nähe von ΔR_m:

$N = S' \Delta R_m + S'' (\Delta R - \Delta R_m)$ und damit die totale Steilheit S.

$S = \left[\left(S' - S''\right)\frac{\Delta R_m}{\Delta R} + S''\right]$ und die wirksame Steilheit S_w zur Bestimmung der Wechselstromleistung: $S_w = S - J_1^2$.

Sind die Hochfrequenzstromstärken in den beiden Meßdrähten 1 und 2 gleich, so gilt: $\frac{\mathfrak{N}_1}{R_{w1}} = \frac{\mathfrak{N}_2}{R_{w2}}$. Sind sie verschieden, so sei: $\frac{\mathfrak{N}_1}{R_{w1}} = \frac{\mathfrak{N}_2}{R_{w2}} \cdot \frac{1}{\varepsilon}$, wobei ε einen Faktor in der Nähe von 1 darstellt. Für das Verhältnis des Wirkwiderstands R_{w2} zum Gleichstromwiderstand R_{02} des dicken Platindrahtes 2 erhält man, wenn für

$$\mathfrak{N}_1 = S_{w1} C_1 \alpha_1, \quad \mathfrak{N}_2 = S_{w2} C_2 \alpha_2 \quad \text{und} \quad R_{w1} = R_{01}$$

gesetzt wird:

$$\frac{R_{w2}}{R_{02}} = \frac{S_{w2}\, C_2 \alpha_2}{S_{w1}\, C_1 \alpha_1} \frac{R_{01}}{R_{02}} \frac{1}{\varepsilon}.$$

Infolge der Verschiedenheit der äußeren Selbstinduktionskoeffizienten der beiden Platindrähte 1 und 2, $L_2 - L_1 = l \frac{\Theta}{2\pi} \ln \frac{d_2}{d_1}$ ist die Hochfrequenzstromstärke im dünneren Platindraht kleiner und damit wird der Wirk-

widerstand R_{w2} zu groß gemessen. Aus der am Eingang angegebenen Formel für die Stromabweichung:

$$100\,\frac{\omega\,(L_2 - L_1)}{2\,Z\,\mathrm{tg}\,2\pi\,\dfrac{l}{\lambda}}$$

erhält man für eine mittlere Wellenlänge $\lambda = 7$ m etwa 0,8% und damit wird $\varepsilon = 1 + 2 \cdot 0{,}008$, da in der Berechnung des Wirkwiderstands das Quadrat der Hochfrequenzstromstärke maßgebend ist. In Fig. 4 ist das Verhältnis $\frac{R_{w2}}{R_{02}}$ als Funktion von $k = \sqrt{\frac{\omega\,\Theta}{8\pi\,R_{02/l}}}$ aufgetragen. Die ausgezogene Kurve ist nach den Tabellen von Jahnke-Emde gerechnet. Die Punkte stellen die gemessenen und korrigierten Werte dar.

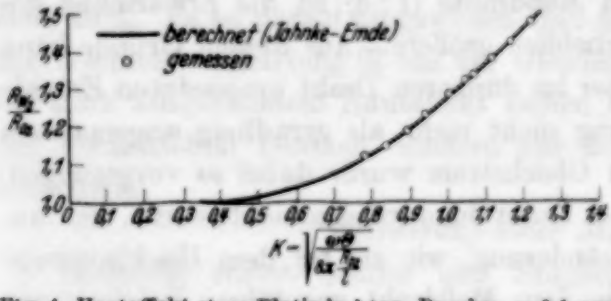


Fig. 4. Hauteffekt eines Platindrahtes. Durchm. = 0,1 mm.

Untersuchung von Nickel und Eisen.

Untersucht wurde ein Nickeldraht mit dem Durchmesser 0,2 mm und ein Eisendraht mit dem Durchmesser 0,15 mm von der Firma Hartmann & Braun. Als zweiter Meßdraht diente ein Platindraht mit dem Durchmesser 0,1 mm. Für das Verhältnis des Wirkwiderstands R_{w1} zum Gleichstromwiderstand R_{01} der ferromagnetischen Drähte erhält man wieder:

$$\frac{R_{w1}}{R_{01}} = \frac{S_{w1}\,C_1\,\alpha_1}{R_{w2}\,C_2\,\alpha_2}\,\frac{R_{w2}}{R_{01}}\,\varepsilon.$$

Die Bestimmung der Permeabilität μ erfolgt nach der für große k gültigen Formel:

$$\frac{R_{w1}}{R_{01}} = k' = k + 0{,}27 = \sqrt{\frac{\omega\,4\pi\,\mu\,10^{-9}}{8\pi\,R_{01/l}}} + 0{,}27.$$

Durch Einführung der Wellenlänge in Meter erhält man die wirksame Permeabilität aus:

$$\mu = \frac{10}{3\pi}\,R_{01/l}\,(k' - 0{,}27)^2.$$

Gang der Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Permeabilität in verschiedenen Magnetisierungszuständen. Vor Beginn jeder Meßreihe

wurde zunächst die Eichung mit Gleichstrom bei der Gleichstromstärke als Arbeitspunkt durchgeführt, in dessen zirkularem magnetischen Felde die Frequenzabhängigkeit der Permeabilität bestimmt werden sollte. Sodann wurden die durch die Gleichstromeichung in dem ferromagnetischen Draht hervorgerufenen magnetischen Felder durch axiale Entmagnetisierung mit 50periodischem maximal 200 Amp./cm starkem effektivem Wechselmagnetfeld entfernt, wobei kein Strom durch den Draht geschickt wurde. Von diesem entmagnetisierten Zustand ausgehend wurde nunmehr der Gleichstrom wieder durch den Draht geschickt, bei dem zuerst die Eichung vorgenommen wurde, und der Hochfrequenzwiderstand bei zehn verschiedenen Wellenlängen gemessen, wobei die Hochfrequenzstromstärke $\mathfrak{J}$ stets auf einen bestimmten Wert eingestellt wurde. Die Randfeldstärke, die der Gleichstrom J und der Wechselstrom $\mathfrak{J}$ hervorruft, errechnet sich aus:

$$\bar{\mathfrak{H}} = \frac{J}{d\,\pi}; \quad \tilde{\mathfrak{H}} = \frac{\mathfrak{J}}{d\,\pi} = \sqrt{\frac{\mathfrak{R}_1}{R_{w1}}}\,\frac{1}{d\,\pi}.$$

Die effektive Wechselrandfeldstärke $\tilde{\mathfrak{H}}_{eff}$ betrug etwa 1,2 Amp./cm. Außer der Bestimmung der Frequenzabhängigkeit der wirksamen Permeabilität bei vier verschiedenen Magnetisierungszuständen auf der Nullkurve der Magnetisierungskurve wurde noch die Frequenzabhängigkeit in einem Felde untersucht, welches durch eine aperiodische Entladung eines auf 100 Volt aufgeladenen Kondensators von 30 Mikrofarad in dem Draht erzeugt wurde.

Für die Bestimmung des Korrektionsfaktors ε ist hier die Kenntnis des inneren Selbstinduktionskoeffizienten bzw. des inneren induktiven Widerstands der ferromagnetischen Drähte erforderlich. Der innere induktive Widerstand eines homogenen Drahtes geht im Falle eines stark ausgebildeten Hauteffekts in den gleichen Wert wie der Wirkwiderstand über.

Ergebnisse für Nickel.

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen und korrigierten Werte der wirksamen Permeabilität für Nickel von der Wellenlänge bei fünf verschiedenen Magnetisierungszuständen. Es konnte keine Frequenzabhängigkeit der wirksamen Permeabilität innerhalb eines Wellenlängenbereichs $\lambda = 4$ bis 10 m festgestellt werden. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen etwa $\pm 2\%$. Der Betrag der wirksamen Permeabilität wird mit zunehmender Entfernung vom magnetischen Nullzustand etwas geringer und ändert sich von $\mu = 16{,}5$ bei einer zirkularen Randfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}} = 4$ Amp./cm auf $\mu = 15$ bei $\bar{\mathfrak{H}} = 8 +$ der oben erwähnten Kondensatorentladung.

Um den Einfluß der Stromabweichung in den beiden Meßdrähten infolge ihrer Verschiedenheit auf den Betrag und insbesondere den Frequenzgang der wirksamen Permeabilität zu erkennen, wird ein Zahlenbeispiel angegeben.

Eine Stromabweichung von 1% ruft in der Erwärmung eine Abweichung von 2% und bei der Berechnung der Permeabilität einen Fehler von 4% hervor. Demnach erhält man den Einfluß der Stromabweichung in den beiden Meßdrähten aus der Formel:

$$4 \cdot 100 \frac{\omega (L_2 - L_1)}{2 Z \operatorname{tg} \cdot 2\pi \frac{l}{\lambda}} \%.$$

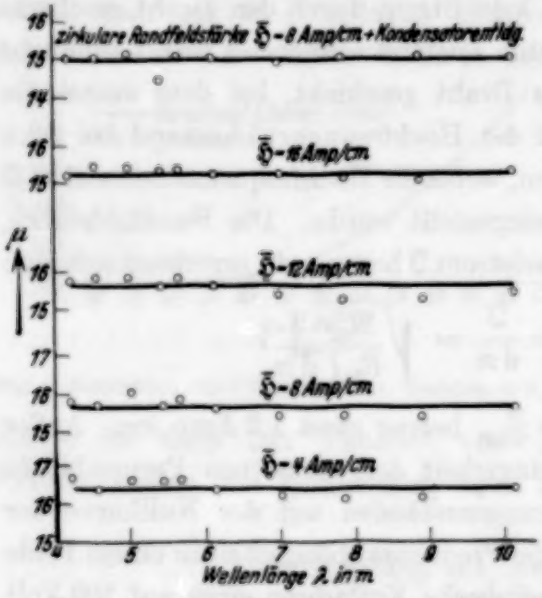

zirkulare Randfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}}$ = 8 Amp/cm + Kondensatorentladg.
$\bar{\mathfrak{H}}$ = 16 Amp/cm
$\bar{\mathfrak{H}}$ = 12 Amp/cm
$\bar{\mathfrak{H}}$ = 8 Amp/cm
$\bar{\mathfrak{H}}$ = 4 Amp/cm
μ
Wellenlänge λ in m

Fig. 5. Frequenzabhängigkeit der wirksamen Permeabilität von Nickel Durchm. = 0,2 mm bei verschiedenen zirkularen Randfeldstärken $\bar{\mathfrak{H}}$. Effektive Wechselrandfeldstärke: $\mathfrak{H}_{\text{eff.}}$ 1,12 Amp./cm.

Differenz der äußeren induktiven Widerstände infolge der Verschiedenheit der Drahtdurchmesser: $\omega \cdot l \cdot 2 \cdot \ln \frac{d_1}{d_2} \cdot 10^{-9}$ (Ohm), Differenz der inneren induktiven Widerstände: $\omega \cdot l \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^{-9} - R_{w1}$ (Ohm), l Länge der beiden Meßdrähte $l = 3$ cm, d_1 Durchmesser des Nickeldrahts $d_1 = 0{,}2$ mm und d_2 Durchmesser des Platindrahts $d_2 = 0{,}1$ mm. Bei der Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Permeabilität in einem zirkularen Gleichstrommagnetfeld mit der Randfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}} = 4$ Amp./cm betrug der Wirkwiderstand des Nickeldrahts bei der größten Wellenlänge $\lambda_{\max} = 10{,}2$ m $R_{w1} = 0{,}71$ Ohm, bei der kleinsten Wellenlänge $\lambda_{\min} = 4{,}2$ m $R_{w1} = 1{,}1$ Ohm, wobei ein Gleichstromwiderstand von $R_{01} = 0{,}0993$ Ohm gemessen wurde. Für die größte und kleinste Wellenlänge errechnet sich somit der Einfluß der Stromabweichung auf die Permeabilität zu:

$$\lambda_{\max} = 10{,}2\,\text{m};\quad 4 \cdot 100 \frac{\omega (3 \cdot 2 \cdot \ln 2 + {}^3/_2) 10^{-9} - 0{,}71}{2\ 232\ \operatorname{tang} \cdot 2\pi \frac{57}{1020}} = 400 \frac{1{,}04 - 0{,}71}{170} \sim 0{,}8\,\%,$$

$$\lambda_{\min} = 4{,}2\,\text{m};\quad 4 \cdot 100 \frac{\omega (3 \cdot 2 \cdot \ln 2 + {}^3/_2) 10^{-9} - 1{,}1}{2\ 232\ \operatorname{tang} \cdot 2\pi \frac{57}{420}} = 400 \frac{2{,}7 - 1{,}1}{530} \sim 1{,}2\,\%.$$

Der Einfluß der Stromabweichung infolge der Verschiedenheit der Meßdrähte auf den Frequenzgang der wirksamen Permeabilität beträgt in dem angeführten Zahlenbeispiel etwa $^1/_2$%.

Ergebnisse für Eisen.

Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen und korrigierten Werte der wirksamen Permeabilität für Eisen von der Wellenlänge bei fünf verschiedenen Magnetisierungszuständen. In dem geringsten magnetischen Zustand $\overline{\mathfrak{H}} = 3{,}18$ Amp./cm nimmt der Wert der wirksamen Permeabilität von $\mu = 88$ bei $\lambda = 10{,}2$ m auf $\mu = 75$ bei $\lambda = 4{,}2$ m, d. h. um 15% bezogen auf die größte Wellenlänge, ab. Je mehr man sich dem magnetischen Sättigungsgebiet nähert, um so geringer wird die Abnahme der Permeabilität mit der Wellenlänge. Der Betrag ändert sich bei einer Wellenlänge von 10,2 m von $\mu = 88$ in einem zirkularen Feld von 3,18 Amp./cm auf $\mu = 55$ bei $\overline{\mathfrak{H}} = 12{,}7$ Amp./cm + Kondensatorentladung.

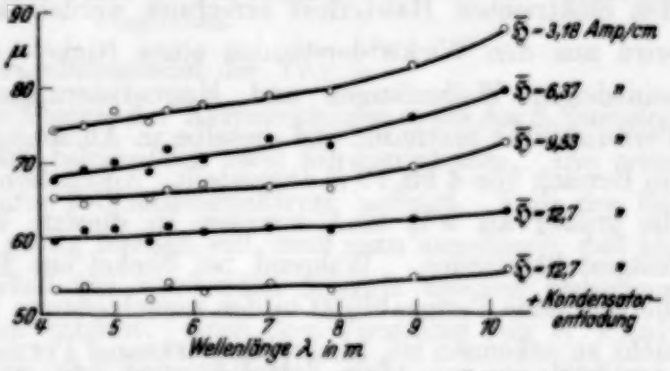


Fig. 6. Abhängigkeit der wirksamen Permeabilität von Eisen Durchmesser = 0,15 mm von der Wellenlänge bei verschiedenen zirkularen Randfeldstärken $\overline{\mathfrak{H}}$.
Effektive Wechselrandfeldstärke: $\overline{\mathfrak{H}}_{\text{eff.}} = 1{,}27$ Amp./cm.

Durch die gleiche Betrachtung wie bei Nickel soll auch hier der Einfluß der Stromabweichung gezeigt werden. Der Durchmesser des Eisendrahts d_1 beträgt $d_1 = 0{,}15$ mm. In einem zirkularen Gleichstrommagnetfeld mit der Randfeldstärke $\overline{\mathfrak{H}} = 3{,}18$ Amp./cm wurde bei $\lambda_{\max} = 10{,}2$ m ein Wirkwiderstand $R_{w1} = 2{,}5$ Ohm und bei $\lambda_{\min} = 4{,}2$ m $R_{w1} = 3{,}6$ Ohm gemessen. Der Gleichstromwiderstand betrug dabei $R_{01} = 0{,}25$ Ohm. Für die größte und kleinste Wellenlänge errechnet sich somit der Einfluß der Stromabweichung auf die Permeabilität zu:

$$\lambda_{\max} = 10{,}2\,\text{m};\ 4\cdot 100\,\frac{\omega\,(3\cdot 2\ln 2 + {}^3/_2)\,10^{-9} - 2{,}5}{2\ 232\ \text{tang}\cdot 2\pi\,\frac{57}{1020}} = 400\,\frac{0{,}71 - 2{,}5}{170} \sim 4{,}1\,\%,$$

$$\lambda_{\min} = 4{,}2\,\text{m};\ 4\cdot 100\,\frac{\omega\,(2\cdot 3\ln 2 + {}^3/_2)\,10^{-9} - 3{,}6}{2\ 232\ \text{tang}\cdot 2\pi\,\frac{57}{420}} = 400\,\frac{1{,}8 - 3{,}6}{530} \sim 1{,}3\,\%.$$

Da der Wirkwiderstand des Eisendrahts größer als der des Nickeldrahts ist, so ist der Einfluß auf den Frequenzgang der Permeabilität etwas größer, etwa 3%.

Zusammenfassung.

Es wird eine thermische Meßmethode zur Bestimmung des Hochfrequenzwiderstands von Drähten bei sehr kleinen Wellenlängen angegeben. Die Anordnung wird zunächst durch Vergleich der gemessenen Wirkwiderstände eines Platindrahts mit den Werten, die aus den Formeln für den elektrischen Hauteffekt errechnet werden können, geprüft. Sodann wird aus den Wirkwiderständen eines Nickel- und Eisendrahts bei verschiedenen Wellenlängen und Magnetisierungszuständen die wirksame Permeabilität bestimmt und dieselbe in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich von 4 bis 10 m dargestellt. Anomalien und Unregelmäßigkeiten, die größer als 3% sind, konnten in diesem Wellenlängenbereich nicht festgestellt werden. Während bei Nickel ein Einfluß der Frequenz auf die wirksame Permeabilität in den verschiedenen Magnetisierungszuständen nicht zu erkennen ist, nimmt die wirksame Permeabilität von Eisen um so stärker mit zunehmender Frequenz ab, je geringer die zirkulare Magnetisierung ist, die durch den Meßgleichstrom im Innern des Drahtes hervorgerufen wird.

Für die Anregung und die stete Förderung der Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann meinen herzlichsten Dank sagen. Ebenso möchte ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Gewährung eines Stipendiums diese Arbeit ermöglichte, meinen besten Dank aussprechen.

Versuch einer Theorie der β-Strahlen. I[1]).

Von **E. Fermi** in Rom.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1934.)

Eine quantitative Theorie des β-Zerfalls wird vorgeschlagen, in welcher man die Existenz des Neutrinos annimmt, und die Emission der Elektronen und Neutrinos aus einem Kern beim β-Zerfall mit einer ähnlichen Methode behandelt, wie die Emission eines Lichtquants aus einem angeregten Atom in der Strahlungstheorie. Formeln für die Lebensdauer und für die Form des emittierten kontinuierlichen β-Strahlenspektrums werden abgeleitet und mit der Erfahrung verglichen.

1. Grundannahmen der Theorie.

Bei dem Versuch, eine Theorie der Kernelektronen sowie der β-Emission aufzubauen, begegnet man bekanntlich zwei Schwierigkeiten. Die erste ist durch das kontinuierliche β-Strahlenspektrum bedingt. Falls der Erhaltungssatz der Energie gültig bleiben soll, muß man annehmen, daß ein Bruchteil der beim β-Zerfall frei werdenden Energie unseren bisherigen Beobachtungsmöglichkeiten entgeht. Nach dem Vorschlag von W. Pauli kann man z. B. annehmen, daß beim β-Zerfall nicht nur ein Elektron, sondern auch ein neues Teilchen, das sogenannte „Neutrino" (Masse von der Größenordnung oder kleiner als die Elektronenmasse; keine elektrische Ladung) emittiert wird. In der vorliegenden Theorie werden wir die Hypothese des Neutrinos zugrunde legen.

Eine weitere Schwierigkeit für die Theorie der Kernelektronen besteht darin, daß die jetzigen relativistischen Theorien der leichten Teilchen (Elektronen oder Neutrinos) nicht imstande sind, in einwandfreier Weise zu erklären, wie solche Teilchen in Bahnen von Kerndimensionen gebunden werden können.

Es scheint deswegen zweckmäßiger, mit Heisenberg[2]) anzunehmen, daß ein Kern nur aus schweren Teilchen, Protonen und Neutronen, besteht. Um trotzdem die Möglichkeit der β-Emission zu verstehen, wollen wir versuchen, eine Theorie der Emission leichter Teilchen aus einem Kern in Analogie zur Theorie der Emission eines Lichtquants aus einem angeregten Atom beim gewöhnlichen Strahlungsprozeß aufzubauen. In der Strahlungstheorie ist die totale Anzahl der Lichtquanten keine Konstante: Lichtquanten entstehen, wenn sie von einem Atom emittiert werden, und verschwinden, wenn sie absorbiert werden. In Analogie hierzu wollen wir der β-Strahlentheorie folgende Annahmen zugrunde legen:

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung: La Ricerca Scientifica **2**, Heft 12, 1933. — [2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932.

a) Die totale Anzahl der Elektronen, sowie der Neutrinos, ist nicht notwendigerweise konstant. Elektronen (oder Neutrinos) können entstehen und verschwinden. Diese Möglichkeit hat jedoch keine Analogie zum Entstehen oder Verschwinden eines Paares aus einem Elektron und einem Positron; falls man das Positron als Diracsches „Loch" interpretiert, kann man in der Tat diesen letzten Prozeß einfach als einen Quantensprung eines Elektrons zwischen einem Zustand mit negativer Energie und einem Zustand mit positiver Energie mit Erhaltung der totalen (unendlich großen) Anzahl der Elektronen auffassen.

b) Die schweren Teilchen, Neutronen und Protonen, können wie bei Heisenberg als zwei innere Quantenzustände des schweren Teilchens betrachtet werden. Wir formulieren dies durch die Einführung einer inneren Koordinate ϱ des schweren Teilchens, welche nur zwei Werte annehmen kann: $\varrho = 1$, falls das Teilchen ein Neutron ist; $\varrho = -1$, falls das Teilchen ein Proton ist.

c) Die Hamilton-Funktion des aus schweren und leichten Teilchen bestehenden Systems muß so gewählt werden, daß jedem Übergang von Neutron zu Proton das Entstehen eines Elektrons und eines Neutrinos zugeordnet ist. Dem umgekehrten Prozeß, Verwandlung eines Protons in ein Neutron, soll dagegen das Verschwinden eines Elektrons und eines Neutrinos zugeordnet sein. Man bemerke, daß hierdurch die Erhaltung der Ladung gesichert ist.

2. *Die in der Theorie auftretenden Operatoren.*

Ein mathematischer Formalismus der Theorie in Einklang mit diesen drei Forderungen kann am leichtesten mit Hilfe der Dirac-Jordan-Kleinschen Methode[1]) der „zweiten Quantelung" aufgebaut werden. Wir werden also die Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ und φ der Elektronen und der Neutrinos sowie die komplex konjugierten Größen ψ^* und φ^* als Operatoren auffassen; für die Beschreibung der schweren Teilchen werden wir dagegen die übliche Darstellung im Konfigurationsraum benutzen, wobei natürlich auch ϱ als Koordinate mitgezählt werden muß.

Wir führen zuerst zwei Operatoren Q und Q^* ein, welche auf die Funktionen der zweiwertigen Variablen ϱ als die linearen Substitutionen

$$Q = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad Q^* = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \tag{1}$$

[1]) Vgl. z. B. P. Jordan u. O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927; W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **10**, 888, 1931.

wirken. Man sieht ohne weiteres, daß Q einem Übergang von Proton zu Neutron entspricht und Q^* einem Übergang von Neutron zu Proton.

Die Bedeutung der als Operatoren aufgefaßten Wahrscheinlichkeitsamplituden ψ und φ ist bekanntlich die folgende: Sei

$$\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_s \cdots$$

ein System individueller Quantenzustände für die Elektronen. Man setze weiter

$$\psi = \sum_s \psi_s a_s; \quad \psi^* = \sum_s \psi_s^* a_s^*. \tag{2}$$

Die Amplituden a_s und die komplex konjugierten Größen a_s^* sind Operatoren, welche auf die Funktionen der Besetzungszahlen $N_1, N_2, \ldots, N_s, \ldots$ der individuellen Quantenzustände wirken. Im Falle des Pauli-Prinzips ist jedes der N_s nur der beiden Werte 0 und 1 fähig. Die Operatoren a_s und a_s^* sind dann folgendermaßen definiert:

$$\left.\begin{aligned} a_s \Psi(N_1 N_2 \ldots N_s \ldots) &= (-1)^{N_1+N_2+\cdots+N_s-1}(1-N_s)\Psi(N_1 N_2 \ldots 1-N_s \ldots) \\ a_s^* \Psi(N_1 N_2 \ldots N_s \ldots) &= (-1)^{N_1+N_2+\cdots+N_s-1} N_s \Psi(N_1 N_2 \ldots 1-N_s \ldots) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Der Operator a_s^* entspricht der Erzeugung und der Operator a_s dem Verschwinden eines Elektrons im Quantenzustand s.

Entsprechend zu (2) setze man für die Neutrinos

$$\varphi = \sum_\sigma \varphi_\sigma b_\sigma \quad \varphi^* = \sum_\sigma \varphi_\sigma^* b_\sigma^*. \tag{4}$$

Die komplex-konjugierten Größen b_σ und b_σ^* sind Operatoren, die auf die Funktionen der Besetzungszahlen $M_1, M_2, \ldots, M_\sigma, \ldots$ der individuellen Quantenzustände $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_\sigma, \ldots$ der Neutrinos wirken. Nimmt man an, daß auch für die Neutrinos das Pauli-Prinzip gilt, so sind die Zahlen M_σ nur der beiden Werte 0 und 1 fähig. Es ist ferner:

$$\left.\begin{aligned} b_\sigma \Phi(M_1 M_2 \ldots M_\sigma \ldots) &= (-1)^{M_1+M_2+\cdots+M_\sigma-1}(1-M_\sigma)\Phi(M_1 M_2 \ldots 1-M_\sigma \ldots) \\ b_\sigma^* \Phi(M_1 M_2 \ldots M_\sigma \ldots) &= (-1)^{M_1+M_2+\cdots+M_\sigma-1} M_\sigma \Phi(M_1 M_2 \ldots 1-M_\sigma \ldots) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die Operatoren b_σ und b_σ^* entsprechen dem Verschwinden bzw. dem Entstehen eines Neutrinos im Quantenzustand σ.

3. Aufstellung der Hamilton-Funktion.

Die Energie des gesamten, aus schweren und leichten Teilchen bestehenden, Systems ist die Summe der Energien H_{schwer} der schweren Teilchen + H_{leicht} der leichten Teilchen + der Wechselwirkungsenergie H zwischen schweren und leichten Teilchen.

Das erste Glied schreiben wir, indem wir vorläufig nur ein einziges schweres Teilchen betrachten, in der Form

$$H_{\text{schwer}} = \frac{1+\varrho}{2} N + \frac{1-\varrho}{2} P, \tag{6}$$

wo N und P die Energieoperatoren des Neutrons bzw. des Protons darstellen. Für $\varrho = 1$ (Neutron) reduziert sich in der Tat (6) auf N; für $\varrho = -1$ (Proton) reduziert sich (6) auf P.

Die Energie H_{leicht} der leichten Teilchen nimmt die einfachste Form an, wenn man als Quantenzustände $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_s \dots$ und $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_\sigma \dots$ stationäre Zustände für die Elektronen bzw. die Neutrinos nimmt. Für die Elektronen soll man dabei etwa die stationären Zustände im Coulomb-Feld des Kerns, unter Berücksichtigung der Elektronenabschirmung, wählen. Für die Neutrinos kann man einfach ebene de Broglie-Wellen annehmen, da wohl die auf die Neutrinos wirkenden Kräfte keine wesentliche Rolle spielen. Seien $H_1 H_2 \dots H_s \dots$ und $K_1 K_2 \dots K_\sigma \dots$ die Energien der stationären Zustände der Elektronen und der Neutrinos; dann haben wir:

$$H_{\text{leicht}} = \sum_s H_s N_s + \sum_\sigma K_\sigma M_\sigma. \tag{7}$$

Es bleibt nur noch die Wechselwirkungsenergie zu schreiben. Diese besteht erstens aus der Coulomb-Energie zwischen Proton und Elektronen; bei schweren Kernen spielt jedoch die Anziehung durch ein einziges Proton nur eine untergeordnete Rolle[1]) und trägt in keinem Falle zum Prozeß des β-Zerfalls bei. Wir wollen also dies Glied der Einfachheit halber nicht berücksichtigen. Wir müssen hingegen zur Hamilton-Funktion ein Glied addieren, das die Bedingung c) von Ziffer 1 erfüllt.

Ein Glied, das notwendigerweise die Verwandlung eines Protons in ein Neutron mit dem Verschwinden eines Elektrons und eines Neutrinos koppelt, hat nun nach Ziffer 2 die Form

$$Q\, a_s\, b_\sigma. \tag{8}$$

Der komplex konjugierte Operator

$$Q^*\, a_s^*\, b_\sigma^* \tag{8'}$$

koppelt dagegen die umgekehrten Prozesse (Verwandlung eines Neutrons in ein Proton und Entstehen eines Elektrons und eines Neutrinos).

Ein Wechselwirkungsglied, das die Bedingung c) erfüllt, kann also in der folgenden Form geschrieben werden:

$$H = Q \sum_{s\sigma} c_{s\sigma}\, a_s\, b_\sigma + Q^* \sum_{s\sigma} c_{s\sigma}^*\, a_s^*\, b_\sigma^*, \tag{9}$$

[1]) Die Coulombsche Wirkung der zahlreichen übrigen Protonen muß natürlich als statisches Feld in Betracht gezogen werden.

wo $c_{\sigma\sigma}$ und $c^*_{\sigma\sigma}$ Größen darstellen, die von den Koordinaten, Impulsen usw. des schweren Teilchens abhängen können.

Zur näheren Bestimmung von H ist man auf Einfachheitskriterien angewiesen. Eine wesentliche Einschränkung in der Freiheit der Wahl von H ist durch die Erhaltung des Impulses sowie durch die Bedingung gesetzt, daß bei einer Drehung oder einer Translation der Raumkoordinaten (9) invariant bleiben muß.

Sehen wir zunächst von den Relativitätskorrektionen und der Spinwirkung ab, so ist wohl die einfachst mögliche Wahl von (9) die folgende:

$$H = g\left\{Q\,\psi(x)\,\varphi(x) + Q^*\,\psi^*(x)\,\varphi^*(x)\right\}, \tag{10}$$

wo g eine Konstante mit den Dimensionen $L^5 M T^{-2}$ darstellt; x repräsentiert die Koordinaten des schweren Teilchens; ψ, φ, ψ^*, φ^* sind durch (2) und (4) gegeben und sind an dem Orte x, y, z des schweren Teilchens zu nehmen.

(10) stellt keineswegs die einzig mögliche Wahl von H dar. Jeder skalare Ausdruck, wie etwa

$$L(p)\,\psi(x)\,M(p)\,\varphi(x)\,N(p) + \text{kompl. konjug.},$$

wo $L(p)$, $M(p)$, $N(p)$ passende Funktionen des Impulses des schweren Teilchens darstellen, würde ebensogut möglich sein. Da jedoch die Folgerungen aus (10) bisher mit der Erfahrung in Einklang zu sein scheinen, ist es wohl besser, sich vorläufig auf die einfachste Wahl zu beschränken.

Wesentlich ist es jedoch, den Ausdruck (10) derart zu verallgemeinern, daß man mindestens die leichten Teilchen relativistisch behandeln kann. Auch bei dieser Verallgemeinerung ist natürlich eine gewisse Willkür nicht auszuschließen. Die einfachste Lösung des Problems dürfte die folgende sein:

Relativistisch treten an Stelle von ψ und φ je vier Diracsche Funktionen $\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4$ und $\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4$. Wir betrachten nun die 16 unabhängigen bilinearen Kombinationen aus $\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4$ und $\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4$. Bei einer Lorentz-Transformation der Koordinaten erfahren diese 16 Größen eine lineare Transformation, eine Darstellung der Ordnung 16 der Lorentz-Gruppe. Diese Darstellung spaltet sich in verschiedene einfachere Darstellungen; im besonderen transformieren sich die vier bilinearen Kombinationen:

$$\left.\begin{aligned} A_0 &= -\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1 + \psi_3\varphi_4 - \psi_4\varphi_3,\\ A_1 &= \psi_1\varphi_3 - \psi_2\varphi_4 - \psi_3\varphi_1 + \psi_4\varphi_2,\\ A_2 &= i\psi_1\varphi_3 + i\psi_2\varphi_4 - i\psi_3\varphi_1 - i\psi_4\varphi_2,\\ A_3 &= -\psi_1\varphi_4 - \psi_2\varphi_3 + \psi_3\varphi_2 + \psi_4\varphi_1, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wie die Komponenten eines polaren Vierervektors, also wie die Komponenten des elektromagnetischen Vierervektors. Es liegt nun nahe, die Größen

$$g\,(Q\,A_i + Q^*\,A_i^*)$$

in der Hamilton-Funktion des schweren Teilchens in einer Stellung aufzunehmen, die der Stellung der Komponenten des Vierervektors entspricht.

Hier begegnen wir einer Schwierigkeit, welche davon herrührt, daß die relativistische Wellengleichung für die schweren Teilchen unbekannt ist. Falls die Geschwindigkeit des schweren Teilchens klein gegenüber c ist, kann man sich jedoch auf den zu eV (V = skalares Potential) analogen Term beschränken und schreiben:

$$\begin{aligned} H = g[&Q\,(-\psi_1\,\varphi_2 + \psi_2\,\varphi_1 + \psi_3\,\varphi_4 - \psi_4\,\varphi_3) \\ &+ Q^*\,(-\psi_1^*\,\varphi_2^* + \psi_2^*\,\varphi_1^* + \psi_3^*\,\varphi_4^* - \psi_4^*\,\varphi_3^*)]. \end{aligned} \tag{12}$$

Zu diesem Glied sollen noch andere Glieder von der Größenordnung v/c addiert werden. Da die Geschwindigkeiten der Neutronen und Protonen in den Kernen gewöhnlich klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit sind, wollen wir diese Glieder vorläufig vernachlässigen (vgl. hierzu Ziffer 9).

(12) kann in symbolischer Schreibweise folgendermaßen abgekürzt werden:

$$H = g[Q\,\tilde{\psi}^*\,\delta\,\varphi + Q^*\,\tilde{\psi}\,\delta\,\varphi^*], \tag{13}$$

wo ψ und φ als vertikale Matrixspalten zu schreiben sind; das Zeichen $\sim$ verwandelt eine Matrix in die konjugiert transponierte; und es ist

$$\delta = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{vmatrix} \tag{14}$$

Mit diesen Bezeichnungen bekommt man durch Vergleich mit (9)

$$c_{s\sigma} = g\,\tilde{\psi}_s^*\,\delta\,\varphi_\sigma; \qquad c_{s\sigma}^* = g\,\tilde{\psi}_s\,\delta\,\varphi_\sigma^*, \tag{15}$$

wo ψ_s und φ_s die normierten vierkomponentigen Eigenfunktionen der Zustände s (des Elektrons) und σ (des Neutrinos) darstellen. ψ und φ sind in (15) an der Stelle des schweren Teilchens, also als Funktionen von x, y, z, zu nehmen.

4. Die Störungsmatrix.

Die Theorie des β-Zerfalls kann mit Hilfe der aufgestellten Hamilton-Funktion in voller Analogie zur Strahlungstheorie durchgeführt werden. In dieser letzteren besteht die Hamilton-Funktion bekanntlich aus der

Summe: Energie des Atoms + Energie des reinen Strahlungsfeldes + Kopplungsenergie. Dies letzte Glied wird als Störung der beiden anderen aufgefaßt. In Analogie hierzu werden wir in unserem Falle die Summe

$$H_{\text{schwer}} + H_{\text{leicht}} \tag{16}$$

als ungestörte Hamilton-Funktion betrachten; hinzu kommt die durch das Kopplungsglied (13) dargestellte Störung.

Die Quantenzustände des ungestörten Systems können folgendermaßen numeriert werden:

$$(\varrho, n, N_1 N_2 \dots N_s \dots M_1 M_2 \dots M_\sigma \dots), \tag{17}$$

wo die erste Zahl ϱ einen der beiden Werte ± 1 annimmt und angibt, ob das schwere Teilchen ein Neutron oder ein Proton ist. Die zweite Zahl n numeriert den Quantenzustand des Neutrons oder des Protons. Für $\varrho = 1$ (Neutron) sei die entsprechende Eigenfunktion

$$u_n(x), \tag{18}$$

wo x die Koordinaten des schweren Teilchens, bis auf ϱ, darstellt. Für $\varrho = -1$ (Proton) sei die Eigenfunktion

$$v_n(x). \tag{19}$$

Die übrigen Zahlen $N_1 N_2 \dots N_s \dots M_1 M_2 \dots M_\sigma \dots$ sind nur der beiden Werte 0 und 1 fähig und geben an, ob der betreffende Zustand des Elektrons oder des Neutrinos besetzt ist.

Faßt man nun die allgemeine Form (9) der Störungsenergie ins Auge, so sieht man, daß sie von Null verschiedene Elemente nur für solche Übergänge hat, bei denen entweder das schwere Teilchen von einem Neutron in einen Protonenzustand übergeht und zugleich ein Elektron und ein Neutrino entstehen, oder umgekehrt.

Mit Hilfe von (1), (3), (5), (9), (18), (19) findet man ohne weiteres das betreffende Matrixelement

$$H^{1\,n\,N_1 N_2 \dots 0_s \dots M_1 M_2 \dots 0_\sigma \dots}_{-1\,m\,N_1 N_2 \dots 1_s \dots M_1 M_2 \dots 1_\sigma \dots} = \pm \int v_m^* c_{s\sigma}^* u_n \, \mathrm{d}\tau, \tag{20}$$

wo die Integration über den Konfigurationsraum des schweren Teilchens (bis auf die Koordinate ϱ) erstreckt werden muß. Das $\pm$-Zeichen bedeutet genauer

$$(-1)^{N_1 + N_2 + \dots + N_{s-1} + M_1 + M_2 + \dots + M_{\sigma-1}}$$

und wird übrigens aus den folgenden Rechnungen herausfallen. Dem entgegengesetzten Übergang entspricht ein komplex konjugiertes Matrixelement.

Führt man für $c^*_{s\sigma}$ den Wert (15) ein, so erhält man

$$H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} = \pm g \int v^*_m u_n \tilde{\psi}_s \delta \varphi^*_\sigma \, \mathrm{d}\tau, \tag{21}$$

wo der Kürze wegen im ersten Glied alle gleichbleibenden Indizes fortgelassen worden sind.

5. *Theorie des β-Zerfalls.*

Ein β-Zerfall besteht in einem Prozeß, bei welchem ein Kernneutron sich in ein Proton verwandelt und gleichzeitig mit dem geschilderten Mechanismus ein Elektron, das als β-Strahl beobachtet wird und ein Neutrino emittiert werden. Um die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses zu berechnen, wollen wir annehmen, daß zur Zeit $t = 0$ ein Neutron in einem Kernzustand mit Eigenfunktion $u_n(x)$ vorhanden ist und $N_s = M_\sigma = 0$, d. h. der Elektronenzustand s und der Neutrinozustand σ leer sind. Dann ist für $t = 0$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude des Zustands $(1, n, 0_s, 0_\sigma)$

$$a_{1\,n\,0_s\,0_\sigma} = 1 \tag{22}$$

und die des Zustandes $(-1, m, 1_s, 1_\sigma)$, wo das Neutron in ein Proton mit der Eigenfunktion $v_m(x)$ unter Emission eines Elektrons und eines Neutrinos übergegangen ist, gleich Null.

Mit Anwendung der gewöhnlichen Störungsformeln hat man nun für eine Zeit, die kurz genug ist, damit (22) noch angenähert gültig ist:

$$\dot{a}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} = -\frac{2\pi i}{h} H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} e^{\frac{2\pi i}{h}(-W + H_s + K_\sigma)t}, \tag{23}$$

wo W die Energiedifferenz des Neutronen- und des Protonenzustandes darstellt.

Aus (23) erhält man (da für $t = 0$, $a_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} = 0$)

$$a_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} = -H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(-W + H_s + K_\sigma)t} - 1}{-W + H_s + K_\sigma}. \tag{24}$$

Die Wahrscheinlichkeit des betrachteten Übergangs ist also zur Zeit t

$$|a_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma}|^2 = 4 \left| H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} \right|^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi t}{h}(-W + H_s + K_\sigma)}{(-W + H_s + K_\sigma)^2}. \tag{25}$$

Um die Lebensdauer des Neutronenzustands u_n zu berechnen, hat man den Ausdruck (25) über alle freien Elektronen- und Neutrinozustände zu summieren.

Eine wesentliche Vereinfachung in der Ausführung der Summe erhält man durch die Bemerkung, daß die de Broglie-Wellenlänge für Elektronen und Neutrinos mit Energien von einigen Millionen Volt wesentlich größer ist als die Kerndimensionen. In erster Näherung kann man also die Eigenfunktionen ψ_s und φ_σ innerhalb des Kerns als Konstante betrachten. (21) wird dann:

$$H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma} = \pm g\,\tilde{\psi}_s\,\delta\,\varphi^*_\sigma \int v^*_m\,u_n\,\mathrm{d}\tau, \tag{26}$$

wobei hier und im folgenden ψ_s und φ_σ an der Stelle des Kerns zu nehmen sind (vgl. Ziffer 8). Aus (26) hat man

$$\left|H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma}\right|^2 = g^2 \left|\int v^*_m\,u_n\,\mathrm{d}\tau\right|^2 \tilde{\psi}_s\,\delta\,\varphi^*_\sigma\,\tilde{\varphi}^*_\sigma\,\tilde{\delta}\,\psi_s. \tag{27}$$

Die Zustände σ des Neutrinos sind durch ihren Impuls p_σ und die Spinrichtung bestimmt. Falls wir zu Normierungszwecken in einem Volumen Ω quantisieren, dessen Dimensionen wir nachher ins Unendliche wachsen lassen werden, so sind die normierten Neutrinoeigenfunktionen ebene Dirac-Wellen, mit der Dichte $1/\Omega$. Eine einfache Algebra erlaubt dann in (27) den Mittelwert über alle Richtungen von p_σ und alle Spinrichtungen des Neutrinos zu nehmen. (Zu betrachten sind dabei nur die positiven Eigenwerte; die negativen sind mit einem der Diracschen Löchertheorie analogen Kunstgriff zu beseitigen.) Man findet:

$$\overline{\left|H^{1\,n\,0_s\,0_\sigma}_{-1\,m\,1_s\,1_\sigma}\right|^2} = \frac{g^2}{4\Omega}\left|\int v^*_m\,u_n\,\mathrm{d}\tau\right|^2 \left(\tilde{\psi}_s\,\psi_s - \frac{\mu c^2}{K_\sigma}\,\tilde{\psi}_s\,\beta\,\psi_s\right), \tag{28}$$

wo μ die Ruhemasse des Neutrinos und β die Diracsche Matrix

$$\beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{29}$$

darstellt. Beachtet man nun:

daß die Anzahl der Neutrinozustände positiver Energie mit Impuls zwischen p_σ und $p_\sigma + \mathrm{d}p_\sigma$ $\dfrac{8\pi\Omega}{h^3}\,p^2_\sigma\,\mathrm{d}p_\sigma$ ist;

daß $\dfrac{\partial K_\sigma}{\partial p_\sigma} = v_\sigma$, wo v_σ die Geschwindigkeit des Neutrinos im Zustand σ darstellt;

daß (25) ein scharfes Maximum in der Nähe des Wertes von p_σ hat, für den die Variation der ungestörten Energie verschwindet, d. h.

$$-W + H_s + K_\sigma = 0, \tag{30}$$

so kann man die Summe von (25) über σ in bekannter Weise[1]) ausführen, und man findet:

$$t \cdot \frac{8\pi^3 g^2}{h^4} \left| \int v_m^* u_n \, \mathrm{d}\tau \right|^2 \frac{p_0^2}{v_0} \left(\tilde{\psi}_s \psi_s - \frac{\mu c^2}{K_0} \tilde{\psi}_s \beta \psi_s \right), \tag{31}$$

wo p_0 hier den Wert des Neutrinoimpulses bedeutet, für den (30) gültig ist.

6. *Bestimmungsstücke der Übergangswahrscheinlichkeit.*

(31) gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß während der Zeit t ein β-Zerfall mit Übergang des Elektrons in den Zustand s stattfindet. Wie es sein soll, ist diese Wahrscheinlichkeit proportional der Zeit t (t ist als klein in bezug auf die Lebensdauer angenommen worden); der Koeffizient von t gibt die Übergangswahrscheinlichkeit für den geschilderten Prozeß an. Sie ist:

$$P_s = \frac{8\pi^3 g^2}{h^4} \left| \int v_m^* u_n \, \mathrm{d}\tau \right|^2 \frac{p_0^2}{v_0} \left(\tilde{\psi}_s \psi_s - \frac{\mu c^2}{K_0} \tilde{\psi}_s \beta \psi_s \right). \tag{32}$$

Man bemerke:

a) Für die freien Neutrinozustände ist immer $K_0 > \mu c^2$. Damit (30) befriedigt werden kann, ist also notwendig, daß

$$H_s \leqq W - \mu c^2. \tag{33}$$

Dem $=$-Zeichen entspricht die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlspektrums.

b) Da für die freien Elektronenzustände $H_s > mc^2$ ist, bekommt man die folgende, für die Möglichkeit des β-Zerfalls notwendige Bedingung

$$W \geqq (m + \mu) c^2. \tag{34}$$

Ein besetzter Neutronenzustand n im Kerne muß also hoch genug über einem unbesetzten Protonenzustand m liegen, damit der β-Prozeß vor sich gehen kann.

c) Nach (32) hängt P_s von den Eigenfunktionen u_n, v_m des schweren Teilchens im Kerne durch das Matrixelement

$$Q_{m\,n}^* = \int v_m^* u_n \, \mathrm{d}\tau \tag{35}$$

ab. Dies Matrixelement spielt in der β-Strahltheorie eine ähnliche Rolle wie das Matrixelement des elektrischen Moments eines Atoms in der Strahlungstheorie. Das Matrixelement (35) hat normalerweise die Größenordnung 1; durch besondere Symmetrieeigenschaften von u_n und v_m kann es jedoch oft vorkommen, daß $Q_{m\,n}^*$ verschwindet. In solchen Fällen sprechen

[1]) Für die genaue Beschreibung der Methode, solche Summen auszuführen. vgl. irgendeinen Aufsatz über Strahlungstheorie; etwa: E. Fermi, Rev. Mod. Phys. **4**, 87, 1932.

wir von *verbotenen β-Übergängen*. Man muß natürlich nicht erwarten, daß die verbotenen Übergänge überhaupt nicht vorkommen, da (32) nur eine Näherungsformel ist. Wir werden in Ziffer 9 etwas über diesen Typ von Übergängen sprechen.

7. Die Masse des Neutrinos.

Durch die Übergangswahrscheinlichkeit (32) ist die Form des kontinuierlichen β-Spektrums bestimmt. Wir wollen zuerst diskutieren, wie diese Form von der Ruhemasse μ des Neutrinos abhängt, um von einem Vergleich mit den empirischen Kurven diese Konstante zu bestimmen. Die Masse μ ist in dem Faktor p_σ^2/v_σ enthalten. Die Abhängigkeit der Form der Energieverteilungskurve von μ ist am meisten ausgeprägt in der Nähe des Endpunktes der Verteilungskurve. Ist E_0 die Grenzenergie der β-Strahlen, so sieht man ohne Schwierigkeit, daß die Verteilungskurve für Energien E in der Nähe von E_0 bis auf einen von E unabhängigen Faktor sich wie

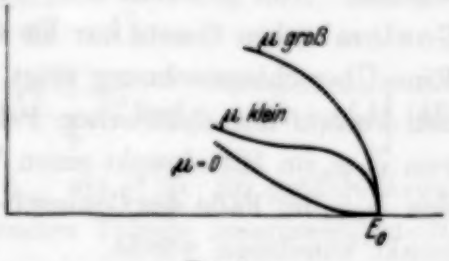


Fig. 1.

$$\frac{p_\sigma^3}{v_\sigma} = \frac{1}{c^3}(\mu c^2 + E_0 - E)\sqrt{(E_0 - E)^2 + 2\mu c^2 (E_0 - E)} \qquad (36)$$

verhält.

In der Fig. 1 ist das Ende der Verteilungskurve für $\mu = 0$ und für einen kleinen und einen großen Wert von μ gezeichnet. Die größte Ähnlichkeit mit den empirischen Kurven zeigt die theoretische Kurve für $\mu = 0$.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Ruhemasse des Neutrinos entweder Null oder jedenfalls sehr klein in bezug auf die Masse des Elektrons ist[1]). In den folgenden Rechnungen werden wir die einfachste Hypothese $\mu = 0$ einführen. Es wird dann (30)

$$v_\sigma = c; \quad K_\sigma = p_\sigma c; \quad p_\sigma = \frac{K_\sigma}{c} = \frac{W - H_s}{c}. \qquad (37)$$

Die Ungleichungen (33), (34) werden jetzt:

$$H_s \leqq W; \quad W \geqq m c^2. \qquad (38)$$

Und die Übergangswahrscheinlichkeit (32) nimmt die Form an:

$$P_s = \frac{8\pi^3 g^2}{c^3 h^4} \left| \int v_m^* u_n \, \mathrm{d}\tau \right|^2 \widetilde{\varphi}_s \varphi_s (W - H_s)^2. \qquad (39)$$

[1]) In einer kürzlich erschienenen Notiz kommt F. Perrin, C. R. **197**, 1625, 1933, mit qualitativen Überlegungen zu demselben Schluß.

8. Lebensdauer und Form der Verteilungskurve für „erlaubte" Übergänge. Aus (39) kann man eine Formel ableiten, welche angibt, wieviel β-Übergänge in der Zeiteinheit stattfinden, für welche das β-Teilchen einen Impuls zwischen $mc\eta$ und $mc(\eta + d\eta)$ erhält. Dazu muß man eine Formel für die Summe von $\tilde{\psi}_s \psi_s$ am Orte des Kerns über alle im kontinuierlichen Spektrum liegenden Quantenzustände des betreffenden Intervalls ableiten.

Dabei sei bemerkt, daß die relativistischen Eigenfunktionen im Coulomb-Feld für die Zustände mit $j = {}^1/_2$ ($^2s_{1/2}$ und $^2p_{1/2}$) für $r = 0$ unendlich groß werden. Nun gehorcht aber die Kernanziehung für die Elektronen dem Coulombschen Gesetz nur bis $r > \varrho$, wo ϱ hier den Kernradius bedeutet. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß, wenn man plausible Annahmen über den Verlauf des elektrischen Feldes innerhalb des Kerns macht, der Wert von $\tilde{\psi}_s \psi_s$ im Mittelpunkt einen Wert hat, der sehr nahe dem Werte liegt, den $\tilde{\psi}_s \psi_s$ im Falle des Coulomb-Gesetzes in der Entfernung ϱ vom Mittelpunkt annehmen würde.

Durch Heranziehung der bekannten Formeln[1]) für die relativistischen Eigenfunktionen des Kontinuums im wasserstoffähnlichen Falle findet man also nach einer ziemlich langwierigen Rechnung

$$\sum_{d\eta} \tilde{\psi}_s \psi_s = d\eta \cdot \frac{32\pi m^3 c^3}{h^3 [\Gamma(3+2S)]^2} \left(\frac{4\pi mc\varrho}{h}\right)^{2S} \eta^{2+2S} e^{\pi\gamma \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}} \left| \Gamma\left(1+S+i\gamma \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}\right)\right|^2, \quad (40)$$

wo

$$\gamma = Z/137; \quad S = \sqrt{1-\gamma^2} - 1. \quad (41)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit in einen Elektronenzustand mit einem Impuls des Intervalls $mc\,d\eta$ wird dann nach (39):

$$P(\eta)\,d\eta = d\eta \cdot g^2 \frac{256\pi^4}{[\Gamma(3+2S)]^2} \frac{m^5 c^4}{h^7} \left(\frac{4\pi mc\varrho}{h}\right)^{2S} \left| \int v_m^* u_n \, d\tau \right|^2$$

$$\cdot \eta^{2+2S} e^{\pi\gamma \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}} \left| \Gamma\left(1+S+i\gamma \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}\right)\right|^2 \left(\sqrt{1+\eta_0^2} - \sqrt{1+\eta^2}\right)^2, \quad (42)$$

wo η_0 den in Einheiten mc gemessenen maximalen Impuls der emittierten β-Strahlen darstellt.

Die numerische Auswertung von (42) kann man etwa für $\gamma = 0{,}6$, d. h. $Z = 82{,}2$ machen, da ja die Atomnummern der radioaktiven Stoffe nicht weit von diesem Wert liegen. Für $\gamma = 0{,}6$ ist nach (41) $S = -0{,}2$. Man findet weiter, daß für $\eta < 10$ die folgende Formel angenähert gilt:

$$\eta^{1{,}6} e^{0{,}6\pi \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}} \left| \Gamma\left(0{,}8 + 0{,}6\, i \frac{\sqrt{1+\eta^2}}{\eta}\right)\right|^2 \simeq 4{,}5\,\eta + 1{,}6\,\eta^2. \quad (43)$$

[1]) R. H. Hulme, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 381, 1931.

Formel (42) wird damit, wenn man $\varrho = 9 \cdot 10^{-13}$ setzt:

$$P(\eta)\,\mathrm{d}\,\eta = 1{,}75 \cdot 10^{25}\, g^2 \left| \int v_m^* u_n \,\mathrm{d}\,\tau \right|^2 (\eta + 0{,}355\,\eta^2)\left(\sqrt{1+\eta_0^2} - \sqrt{1+\eta^2}\right)^2. \quad (44)$$

Die reziproke Lebensdauer erhält man aus (44) durch Integration von $\eta = 0$ bis $\eta = \eta_0$; man findet:

$$\frac{1}{\tau} = 1{,}75 \cdot 10^{25}\, g^2 \left| \int v_m^* u_n \,\mathrm{d}\,\tau \right|^2 F(\eta_0), \quad (45)$$

wo

$$F(\eta_0) = \frac{2}{3}\left(\sqrt{1+\eta_0^2} - 1\right)$$

$$+ \frac{\eta_0^4}{12} - \frac{\eta_0^2}{3} + 0{,}355\left[-\frac{\eta_0}{4} - \frac{\eta_0^3}{12} + \frac{\eta_0^5}{30} + \frac{\sqrt{1+\eta_0^2}}{4} \log\left(\eta_0 + \sqrt{1+\eta_0^2}\right)\right]. \quad (46)$$

Für kleine Argumente verhält sich $F(\eta_0)$ wie $\eta_0^6/24$; für größere Argumente sind die Werte von F in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

η_0	$F(\eta_0)$	η_0	$F(\eta_0)$	η_0	$F(\eta_0)$	η_0	$F(\eta_0)$
0	$\eta_0^6/24$	2	1,2	4	29	6	185
1	0,03	3	7,5	5	80	7	380

9. Die verbotenen Übergänge.

Bevor wir zum Vergleich mit der Erfahrung übergehen, wollen wir noch einige Eigenschaften der verbotenen β-Übergänge diskutieren.

Wie schon bemerkt, ist ein Übergang verboten, wenn das zugehörige Matrixelement (35) verschwindet. Falls nun die Darstellung des Kerns mit individuellen Quantenzuständen der Neutronen und der Protonen eine gute Näherung ist, verschwindet immer $Q_{m\,n}^*$ aus Symmetriegründen, wenn nicht

$$i = i', \quad (47)$$

wo i und i' die Impulsmomente (in Einheiten $h/2\pi$) des Neutronenzustands u_n und des Protonenzustands v_m darstellen. Der Auswahlregel (47) entspricht, falls die individuellen Zustände keine gute Näherung sind, die allgemeinere

$$I = I', \quad (48)$$

wo I und I' die Impulsmomente des Kerns vor und nach dem β-Zerfall bedeuten.

Die Auswahlregeln (47) und (48) sind bei weitem nicht so scharf wie die Auswahlregeln der Optik. Es gibt hauptsächlich zwei Prozesse, wodurch ein Durchbrechen dieser Auswahlregeln möglich ist:

a) Formel (26) ist durch Vernachlässigung der Variationen von ψ_s und φ_σ innerhalb der Kernausdehnung erhalten worden. Falls man aber ψ_s und φ_σ im Bereich des Kerns nicht als Konstante betrachtet, so erhält man die Möglichkeit von β-Übergängen auch in Fällen, wo $Q^*_{m\,n}$ verschwindet.

Es ist leicht einzusehen, daß die Intensität solcher Übergänge zur Intensität der erlaubten Prozesse größenordnungsmäßig im Verhältnis $(\varrho/\lambda)^2$ steht, wo λ die de Broglie-Wellenlänge der leichten Teilchen dargestellt. Man bemerke hierzu, daß, bei gleicher Energie, die kinetische Energie der Elektronen am Orte des Kerns wegen der elektrostatischen Anziehung erheblich größer ist als die der Neutrinos; die größte Wirkung rührt also von der Variation von ψ_s her. Eine Abschätzung der Intensität dieser verbotenen Prozesse zeigt, daß sie rund 100mal schwächer sein müssen als die nach (48) erlaubten Übergänge, für welche β-Teilchen der gleichen Energie emittiert werden.

Ein Merkmal für verbotene Übergänge dieses Typs könnte man nicht nur in der verhältnismäßig längeren Lebensdauer, sondern auch in der verschiedenen Form der Energieverteilungskurve der β-Strahlen erblicken; man findet nämlich, daß für diese Übergänge die Verteilungskurve für kleine Energien tiefer liegen muß als im normalen Falle.

b) Eine zweite Möglichkeit von nach (48) verbotenen Übergängen folgt aus der am Ende von Ziffer 3 bemerkten Tatsache, daß, falls man die Geschwindigkeit der schweren Kernbestandteile nicht gegen die Lichtgeschwindigkeit vernachlässigt, zum Wechselwirkungsglied (12) noch weitere von der Größenordnung v/c hinzutreten. Falls man etwa auch für die schweren Teilchen eine relativistische Wellengleichung vom Diracschen Typus annimmt, könnte man z. B. zu (12) Terme wie

$$gQ\,(\alpha_x A_1 + \alpha_y A_2 + \alpha_z A_3) + \text{komplex konjugiert} \tag{49}$$

addieren, wo $\alpha_x \alpha_y \alpha_z$ die Diracschen Matrizen für das schwere Teilchen bedeuten und A_1, A_2, A_3 die Raumkomponenten des von (11) definierten Vierervektors sind. Das Glied (49) würde zu (12) in demselben Verhältnis stehen wie die Terme eV bzw. $e\,(\alpha, U)$ (V = skalares Potential; U = Vektorpotential) zu der Diracschen Hamilton-Funktion.

Ein Wechselwirkungsglied wie (49) würde natürlich auch verbotene Übergänge ermöglichen, mit einer relativen Intensität von der Größenordnung $(v/c)^2$ in bezug auf die der erlaubten Übergänge. Dies gibt also eine zweite Möglichkeit für das Vorhandensein von Übergängen, die etwa 100mal schwächer sind als die normalen.

10. Vergleich mit der Erfahrung.

Formel (45) gibt eine Beziehung zwischen dem maximalen Impuls der emittierten β-Strahlen und der Lebensdauer der β-strahlenden Substanz. In dieser Beziehung tritt zwar noch ein unbekanntes Element auf, nämlich das Integral

$$\int v_m^* u_n \, \mathrm{d}\tau, \tag{50}$$

für dessen Auswertung eine Kenntnis der Eigenfunktionen des Protons und des Neutrons im Kern notwendig wäre. Im Falle der erlaubten Übergänge ist jedoch (50) von der Größenordnung 1. Man kann also erwarten, daß das Produkt

$$\tau F(\eta_0) \tag{51}$$

für alle erlaubten Übergänge dieselbe Größenordnung hat. Falls aber der betreffende Übergang verboten ist, ist die Lebensdauer rund 100mal größer als im normalen Falle und auch das Produkt (51) wird entsprechend größer.

In der Tabelle 2 sind die Produkte (51) für die radioaktiven Elemente zusammengestellt, für welche man genügende Daten über das kontinuierliche β-Spektrum hat.

Tabelle 2.

Element	τ (Stunden)	η_0	$F(\eta_0)$	$\tau F(\eta_0)$
U X_2	0,026	5,4	115	3,0
Ra B	0,64	2,04	1,34	0,9
Th B	15,3	1,37	0,176	2,7
Th C''	0,076	4,4	44	3,3
Ac C''	0,115	3,6	17,6	2,0
Ra C	0,47	7,07	398	190
Ra E	173	3,23	10,5	1800
Th C	2,4	5,2	95	230
Ms Th_2	8,8	6,13	73	640

Aus der Tabelle sind die zwei erwarteten Gruppen ohne weiteres erkennbar; eine solche Einteilung ist übrigens bereits von Sargent[1]) auf empirischem Wege festgestellt worden. Die Werte von η_0 sind aus der genannten Arbeit von Sargent genommen (zum Vergleich bemerke man, daß: $\eta_0 = (H\varrho)_{max}/1700$). Die von Sargent als nicht zuverlässig angegebenen Werte von η_0 passen nicht besonders gut in die Einteilung: für UX_1 hat man $\tau = 830$; $\eta_0 = 0{,}76$; $F(\eta_0) = 0{,}0065$; $\tau F(\eta_0) = 5{,}4$; dies Element scheint also zur ersten Gruppe zu passen. Für AcB hat man

[1]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933.

die folgenden Daten: $\tau = 0{,}87$; $\eta_0 = 1{,}24$; $F(\eta_0) = 0{,}102$; $\tau F(\eta_0) = 0{,}09$, also ein τF-Wert etwa zehnmal kleiner als die der ersten Gruppe. Für RaD hat man $\tau = 820000$; $\eta_0 = 0{,}38$ (sehr unsicher); $F(\eta_0) = 0{,}00011$; $\tau F(\eta_0) = 35$. RaD liegt also ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Gruppen. Ich habe keine Daten über die anderen β-strahlenden Elemente $MsTh_1$, UY, Ac, AcC, UZ, RaC'' gefunden.

Aus den Daten der Tabelle 2 kann man eine, wenn auch sehr grobe, Abschätzung der Konstante g gewinnen. Nimmt man etwa an, daß in den Fällen wo (50) gleich Eins wird, man $\tau F(\eta_0) = 1$ hat (d. h., in Sekunden, $= 3600$), so bekommt man aus (45):

$$g = 4 \cdot 10^{-50}\,\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{erg}.$$

Dieser Wert gibt natürlich nur die Größenordnung von g.

Zusammenfassend kann man sagen, daß dieser Vergleich von Theorie und Erfahrung eine so gute Übereinstimmung gibt, wie man nur erwarten konnte. Die bei den als experimentell unsicheren Elementen RaD und AcB festgestellten Abweichungen können wohl teilweise durch Ungenauigkeit der Messungen erklärt werden, teilweise auch durch etwas abnorm große aber gar nicht unplausible Schwankungen des Matrixelements (50). Man hat weiter zu bemerken, daß man aus der den β-Zerfall begleitenden γ-Strahlung schließen kann, daß die meisten β-Zerfälle zu verschiedenen Endzuständen des Protons führen können, wodurch wieder Schwankungen in dem $\tau F(\eta_0)$-Wert erklärt werden können.

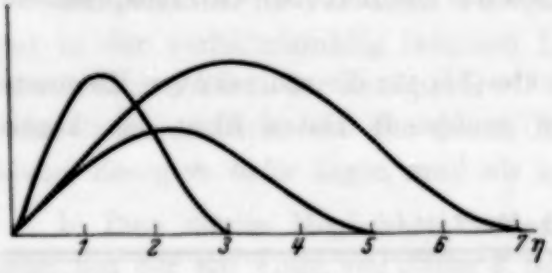


Fig. 2.

Wir wenden uns jetzt zur Frage nach der Form der Geschwindigkeitsverteilungskurve der emittierten β-Strahlen. Für den Fall der erlaubten Übergänge ist die Verteilungskurve als Funktion von η (d. h. bis auf den Faktor 1700, von $H\varrho$) durch (44) gegeben. Verteilungskurven für verschiedene Werte von η_0 sind in der Fig. 2 zusammengestellt, wobei für die Bequemlichkeit der Zeichnung die Ordinateneinheit in den verschiedenen Fällen passend gewählt worden ist. Diese Kurven zeigen eine befriedigende Ähnlichkeit etwa zu den von Sargent[1]) zusammengestellten Verteilungskurven. Nur in dem Teil der Kurve kleiner Energie liegen die Kurven von Sargent etwas tiefer als die theoretischen. Dies ist deutlicher in der

[1]) B. W. Sargent, Proc. Cambridge Phil. Soc. **28**, 538, 1932.

Fig. 3 zu sehen, wo als Abszisse die Energie an Stelle des Impulses genommen worden ist. Hierzu muß man jedoch bemerken, daß die experimentelle Kenntnis des Verteilungsgesetzes für kleine Energien besonders unsicher ist[1]). Übrigens hat man für die verbotenen Übergänge auch theoretisch Kurven zu erwarten, die im Gebiet kleiner Energie tiefer liegen als die der Fig. 2 und 3. Dieser letzte Punkt ist besonders für den Fall der experimentell verhältnismäßig gut bekannten Kurve des RaE zu beachten. Aus der Tabelle 2 sieht man nämlich, daß RaE einen sehr großen $\tau F(\eta_0)$-Wert hat; der β-Zerfall des RaE ist also gewiß verboten und wird sogar möglicherweise nur erst in zweiter Näherung erlaubt. Ich hoffe in einer nächsten Mitteilung etwas Genaueres über den Verlauf der Energieverteilungskurven für die verbotenen Übergänge sagen zu können.

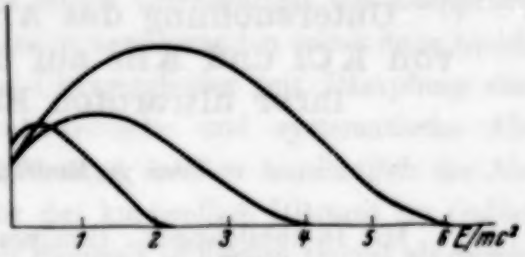


Fig. 3.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß die Theorie in der hier angegebenen Form in Übereinstimmung mit den allerdings nicht immer besonders genauen experimentellen Daten ist. Sollte man übrigens auch bei einem näheren Vergleich von Theorie und Erfahrung zu Widersprüchen kommen, so wäre es noch möglich, die Theorie abzuändern, ohne ihre begrifflichen Fundamente zu berühren. Man könnte nämlich Gleichung (9) behalten und eine verschiedene Wahl der $c_{s\sigma}$ treffen. Dies könnte insbesondere zu einer Abänderung der Auswahlregel (48) führen und eine andere Form der Energieverteilungskurve sowie der Abhängigkeit der Lebensdauer von der maximalen Energie ergeben. Ob eine solche Änderung notwendig sein wird, kann jedoch erst durch eine weitere Entwicklung der Theorie und möglicherweise auch durch eine Verschärfung der experimentellen Daten gezeigt werden.

[1]) Vgl z. B. E. Rutherford, B. Ellis u. J. Chadwick, Radiations from Radioactive Substances, Cambridge 1932. Siehe insbesondere S. 407.

Untersuchung des Absorptionsverlaufes von KCl und KBr auf der kurzwelligen Seite ihrer ultraroten Eigenschwingung.

Von **A. Mentzel** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934.)

Mit einem Gitterspektrometer wurde die Durchlässigkeit planparalleler Platten aus Sylvin und Kaliumbromid gemessen, und zwar für Sylvin von 20 bis 45 μ und für Kaliumbromid von 16 bis 53 μ. Aus den gemessenen Durchlässigkeiten wurde der Extinktionskoeffizient $k = n\varkappa$ berechnet. Es zeigt sich, daß die beobachteten Extinktionskoeffizienten von Sylvin und Kaliumbromid im kurzwelligen Ultrarot von etwa 30 μ an nach kürzeren Wellen zu starke systematische Abweichungen von den nach den bekannten Dispersionsformeln mit einem Ultrarotglied mit konstantem Dämpfungsfaktor berechneten k-Werten aufweisen. Sylvin und Kaliumbromid erweisen sich als durchlässiger, als es die Dispersionsformeln erwarten lassen. Es ist dies in Übereinstimmung mit den entsprechenden Beobachtungen am Steinsalz. Trägt man den Extinktionskoeffizienten von Steinsalz, Sylvin und Kaliumbromid als Funktion von λ/λ_0 auf, wobei λ die veränderliche Wellenlänge und λ_0 die Wellenlänge der Haupteigenschwingung bedeuten, so zeigen alle drei Kurven einen ganz gleichartigen Verlauf. Die für längere Wellen nahezu geradlinigen Kurven laufen parallel. Nach kürzeren Wellen zu fallen die Kurven stark ab, und zwar beginnt der starke Abfall für alle Kurven bei nahezu gleichem $\lambda/\lambda_0 = 0{,}25$. — Bei den Durchlässigkeitsmessungen an Sylvin wurden kleine Nebenmaxima bei 42,5, 41 und 33 μ gefunden. Bei den Durchlässigkeitsmessungen an Kaliumbromid wurde ein kleines Nebenmaximum bei 35 μ gefunden. Es wurden Durchlässigkeitsmessungen an Steinsalz angestellt; hierbei wurde ein kleines Nebenmaximum bei 34 μ gefunden.

Steinsalz (NaCl) und Sylvin (KCl) sind wegen ihres einfachen chemischen und kristallographischen Aufbaues, wegen ihres natürlichen Auftretens in großen klaren Kristallen und wegen ihrer Absorptionsfreiheit für einen großen Spektralbereich von jeher Prüfsteine der Dispersionstheorie gewesen. Rubens, Nichols, Trowbridge, Martens und Paschen haben den Brechungsindex dieser beiden Alkalihalogenide vom Sichtbaren bis 22,3 μ für NaCl bzw. bis 23,7 μ für KCl gemessen, und die bekannten Dispersionsformeln geben diese gemessenen Werte befriedigend wieder. Als Czerny[1]) dazu überging, den geschlossenen Verlauf nicht nur des Brechungsindex n, sondern auch des Extinktionskoeffizienten k möglichst

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.

im ganzen ultraroten Spektrum ins Auge zu fassen, zeigten sich systematische Diskrepanzen zwiscehn den beobachteten Werten und den nach der bekannten Dispersionsformel mit einem Ultrarotglied mit Dämpfung berechneten Werten[1]); diese Diskrepanzen verschwanden selbst dann nicht, wenn in die Dispersionsformel zwei Ultrarotglieder mit Dämpfung eingeführt wurden. Besonders charakteristische und systematische Abweichungen zwischen Rechnung und Messung fand er hinsichtlich des Absorptionsvermögens von Steinsalz für das kurzwellige Ultrarot im Gebiet von 14 bis 30 μ, und zwar erwies sich Steinsalz in diesem Gebiet als durchlässiger, als es die Dispersionsformeln erwarten ließen. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach der Dispersionsformel berechneten Werten des Extinktionskoeffizienten k betrugen bis zu zwei bis drei Zehnerpotenzen, und da die beobachteten Durchlässigkeiten nicht kleiner, sondern größer waren als die nach den Dispersionsformeln zu erwartenden, scheiden Verunreinigungen des Steinsalzes als Ursache für die Abweichungen aus, und es muß von einem Versagen der durch ein konstantes Dämpfungsglied erweiterten Dispersionsformel gesprochen werden. In der Tat liegen bereits jetzt von Pauli sowie von Born und Blackman[2]) neuere Ansätze für eine Dispersionsformel vor, die eventuell eine bessere Anpassung der Theorie an die Messung ergeben werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie, zu untersuchen, ob bei anderen Alkalihalogenidkristallen, insbesondere bei Sylvin (KCl) und Kaliumbromid (KBr), ein dem NaCl entsprechendes Verhalten vorliegt. Unter dem Extinktionskoeffizienten k ist hier die durch die Formel

$$J = J_0 e^{-4\pi k \frac{d}{\lambda}}$$

definierte Größe zu verstehen, die die Abnahme der Strahlungsintensität nach Durchlaufen einer Strecke d in dem absorbierenden Medium angibt, wenn λ die Wellenlänge der Strahlung im Vakuum bedeutet. Der Extinktionskoeffizient k läßt sich aus der gemessenen Durchlässigkeit D einer planparallelen Platte der Dicke d für eine ebene Welle unter Berück-

---

[1]) Ein früherer Versuch von Rubens und Hertz, den Extinktionskoeffizienten k von NaCl aus der Dispersionsformel mit einem Ultrarotglied mit Dämpfung für eine ultrarote Eigenschwingung zu berechnen, führte zu dem Ergebnis, daß sich k sowohl vor dem ultraroten Absorptionsstreifen als auch hinter diesem durch die verwendete Dispersionsformel nicht hinreichend genau wiedergeben ließ. Berl. Ber. 1912, XIV, S. 256. — [2]) M. Born u. M. Blackman, ZS. f. Phys. **82**, 551, 1933; M. Blackman, ebenda **86**, 421, 1933.

sichtigung der Mehrfachreflexion und der Phasensprünge berechnen nach der Formel:

$$\left.\begin{aligned} D &= e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\,\frac{(1-R)^2+4R\sin^2\psi}{\left(1-Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\right)^2+4Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\sin^2(\alpha+\psi)}\\ \alpha &= 2\pi n\frac{d}{\lambda};\quad R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2};\quad \operatorname{tg}\psi=\frac{2k}{n^2+k^2-1}\end{aligned}\right\},\quad (1)$$

in der R den Reflexionskoeffizienten und n den Brechungsindex bedeuten. Die Gleichung (1) läßt sich nicht nach k auflösen; es ist jedoch möglich, sie in eine Rekursionsformel überzuführen, die man meist zu folgender Formel vereinfachen kann:

$$e^{4\pi k\frac{d}{\lambda}}=\frac{(1-R)^2+4R\sin^2\psi}{D}+2R-4R\sin^2(\alpha+\psi).\qquad (2)$$

Wenn es unter den gegebenen Bedingungen möglich ist, für das Interferenzglied $\sin^2(\alpha+\psi)$ einen mittleren Wert $\frac{1}{2}$ anzusetzen, fallen die beiden letzten Glieder der Formel (2) fort. Mitunter kann man auch $4R\sin^2\psi$ neben $(1-R)^2$ vernachlässigen, so daß sich die Formel (2) folgendermaßen vereinfacht:

$$e^{4\pi k\frac{d}{\lambda}}=\frac{(1-R)^2}{D}=10^{5{,}457\,k\frac{d}{\lambda}}.\qquad (3)$$

Im vorliegenden Falle erwiesen sich die Formeln (2) und (3) als ausreichend zur genauen Berechnung von k. Mit welcher der beiden Formeln im einzelnen Falle zu rechnen war, wurde durch eine Diskussion der Größenbeziehungen ermittelt.

Die Dicke d der zu untersuchenden Platten wurde mit dem Zeissschen Dickenmesser (Tiefentaster) ermittelt. Das Reflexionsvermögen R von KCl wurde für Wellenlängen größer als 43 μ den von Czerny gemessenen Werten entnommen. Für Wellenlängen kleiner als 43 μ sowie für KBr wurde R nach der Formel

$$R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}\qquad (4)$$

berechnet. Die Benutzung dieser Formel zur Berechnung des Reflexionsvermögens ist in den hier in Betracht kommenden Spektralgebieten besonders erleichtert durch den Umstand, daß in ihnen k^2 vernachlässigbar klein gegen $(n-1)^2$ ist, so daß die Formel (4) übergeht in

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}.\qquad (5)$$

Die hierin benutzten n-Werte wurden für KCl aus der unten wiedergegebenen Dispersionsformel errechnet, während für KBr der Brechungsindex n für Wellenlängen kleiner als 28,5 μ den Messungen von Gundelach[1]) entnommen und für Wellenlängen größer als 28,5 μ durch Extrapolieren gefunden wurde. Das Reflexionsvermögen ist in den Spektralgebieten, in denen die Formel (5) zur Anwendung kommt, äußerst klein, so daß ernste Schwierigkeiten aus einer etwas ungenauen Berechnung von R nicht zu befürchten sind.

Der Verlauf des Brechungsindex n läßt sich darstellen durch die Formel:

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2} = 1 + \sum_i \frac{\frac{1}{c^2} C_i}{\frac{1}{\lambda_i^2} - \frac{1}{\lambda^2}}, \qquad (6)$$

wobei ν_i die Frequenz der i-ten Eigenschwingung und C_i deren Intensitätskonstante ist. Durch drei Eigenschwingungen im Ultraviolett und eine Eigenschwingung im Ultraroten läßt sich der Verlauf von n im kurzwelligen Ultrarot beispielsweise bei KCl bis etwa 45 μ gut wiedergeben. Für KCl sind von Fuchs und Wolff[2]) die Konstanten C_i und λ_i angegeben zu:

$$\begin{aligned} C_1 &= 3 \cdot 1{,}6887 \cdot 10^{30}, & \lambda_1 &= 529{,}1 \text{ Å}, \\ C_2 &= 3 \cdot 2{,}0145 \cdot 10^{30}, & \lambda_2 &= 1082{,}8 \text{ Å}, \\ C_3 &= 3 \cdot 0{,}26178 \cdot 10^{30}, & \lambda_3 &= 1621{,}4 \text{ Å}, \\ C_4 &= 3 \cdot 1{,}5884 \cdot 10^{25}, & \lambda_4 &= 70{,}23\ \mu. \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in Formel (6) ein, indem man gleichzeitig für die Wellenlänge 10^{-4} cm $= 1\ \mu$ als Längeneinheit einführt, so erhält man:

$$n^2 = 1 + \frac{56{,}29}{357{,}21 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{67{,}15}{82{,}28 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{8{,}726}{38{,}037 - \frac{1}{\lambda^2}} + \frac{5{,}295 \cdot 10^{-4}}{2{,}027 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{\lambda^2}}. \qquad (7)$$

Eine Nachrechnung ergibt ohne weiteres, daß, wie beim NaCl, das Ultrarotglied erst von Wellenlängen größer als 2 μ einen merklichen Beitrag liefert, und daß, wenn man im Ultraroten zu längeren Wellen übergeht, die Änderung der drei Ultravioletttglieder immer geringer wird. Für $\lambda > 14\ \mu$ ergeben die drei Ultravioletttglieder den praktisch konstanten Betrag 2,1744. Für alle Werte von $\lambda > 14\ \mu$ kann man daher Formel (7) einfacher schreiben:

$$n^2 = 2{,}1744 + \frac{5{,}295 \cdot 10^{-4}}{2{,}027 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{\lambda^2}}.$$

[1]) E. Gundelach, ZS. f. Phys. **66**, 775, 1930. — [2]) O. Fuchs u. K. L. Wolff, ebenda **46**, 506, 1928.

Die bisher angegebenen Dispersionsformeln verzichten bewußt auf eine Darstellung des Verlaufes der Absorption. Führt man in die Dispersionsformel ein Dämpfungsglied mit einem konstanten Faktor ein, so gilt im Ultraroten

$$n^2(1-i\varkappa)^2 = q + \frac{C_4}{\nu_4^2 - \nu^2 + i b_4 \nu} \tag{8}$$

oder in Realteil und Imaginärteil zerlegt:

$$n^2(1-\varkappa^2) = n^2 - k^2 = q + \frac{C_4(\nu_4^2 - \nu^2)}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2 \nu^2}, \tag{9}$$

$$2n^2\varkappa = 2nk = \frac{C_4 b_4 \nu}{(\nu_4^2 - \nu^2)^2 + b_4^2 \nu^2}. \tag{10}$$

Hierin ist q gleich der Summe der drei Ultraviolettglieder für $\lambda > 14\ \mu$, also:

$$q = 2{,}1744,$$
$$C_4 = 3 \cdot 1{,}5884 \cdot 10^{25},$$

während für λ_4 statt des Wertes 70,23 μ der von Barnes und Czerny[1]) ermittelte Wert

$$\lambda_4 = 70{,}7\ \mu$$

benutzt wurde, so daß

$$\nu_4 = 4{,}243 \cdot 10^{12}.$$

Die Dämpfungskonstante b_4 wurde durch Probieren zu

$$b_4 = \sqrt{0{,}0004} \cdot \nu_4$$

als geeignet gefunden; sie wurde so eingeführt, daß sie im Gebiet maximaler Reflexion ungefähr die in früheren Arbeiten, z. B. von Czerny[2]) gemessenen Reflexionswerte zur Darstellung bringt. Eine Gegenüberstellung des beobachteten Verlaufes des Reflexionsvermögens mit dem berechneten Verlauf bei Anwendung der einfachen Dispersionsformel und der Dispersionsformel mit einem Ultrarotglied mit Dämpfung ergibt ein Bild, das weitestgehend der von Czerny[3]) für NaCl gegebenen Darstellung entspricht. Entsprechendes gilt für eine Gegenüberstellung des Verlaufes des Brechungsindex nach der einfachen Dispersionsformel ohne Dämpfung und nach der Dispersionsformel mit einem Ultrarotglied[4]).

Für KBr ist meines Wissens noch kein Versuch gemacht worden, eine Dispersionsformel unter Berücksichtigung der ultravioletten und ultraroten Eigenschwingungen aufzustellen. Nach Analogie der für NaCl und

[1]) R. B. Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **75**, 447, 1931. — [2]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 618, 1930. — [3]) M. Czerny, ebenda **65**, 624, 1930, Fig. 16. — [4]) M. Czerny, ebenda **65**, 623, 1930, Fig. 15.

KCl aufgestellten Dispersionsformeln wird man jedoch annehmen können, daß sich der Anteil der ultravioletten Eigenschwingungen im Ultrarot durch ein konstantes Glied darstellen läßt. Berücksichtigt man ferner, daß die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung durch Barnes[1]) zu $(88{,}3 \pm 0{,}5)\ \mu$ bestimmt und der Verlauf des Brechungsindex von Gundelach[2]) und Korth[3]) bis zu $\lambda = 28{,}5\ \mu$ gemessen worden ist, so kann man das den Anteil der ultravioletten Eigenschwingungen darstellende konstante Glied und die Intensitätskonstante des Ultrarotgliedes nach der Methode der kleinsten Quadrate so bestimmen, daß beim Einsetzen dieser Werte in die Formel (6) die von Gundelach und Korth gemessenen n-Werte möglichst befriedigt werden. Die Dispersionsformel, die so erhalten wurde und die für die Zwecke der vorliegenden Arbeit, nämlich zur Berechnung des Reflexionsvermögens, ausreichend erscheint, lautet:

$$n^2 = 2{,}375\,01 + \frac{\frac{1}{e^2} \cdot 3{,}589\,29 \cdot 10^{25}}{\frac{1}{88{,}3^2} - \frac{1}{\lambda^2}}. \qquad (11)$$

In Tabelle 1 sind für eine Anzahl Wellenlängen die nach Formel (13) errechneten n-Werte den von Gundelach gemessenen n-Werten gegenübergestellt. In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die Differenzen $\Delta n = n_{\text{beob.}} - n_{\text{ber.}}$ der beiden n-Werte wiedergegeben.

Tabelle 1.

λ	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$	Δn
10,018	1,5255	1,5279	— 0,0024
11,768	1,5209	1,5228	— 0,0019
12,965	1,5177	1,5187	— 0,0010
14,143	1,5146	1,5143	+ 0,0003
15,910	1,5080	1,5069	+ 0,0011
18,10	1,4983	1,4962	+ 0,0021
23,45	1,4636	1,4626	+ 0,0010
26,30	1,4382	1,4396	— 0,0014
28,50	1,4163	1,4189	— 0,0026

Die Apparatur. Für die Durchlässigkeitsmessungen wurde im wesentlichen die gleiche Apparatur benutzt wie von Czerny[4]). Als Strahlungsquelle wurde ein Auer-Brenner verwendet. Zur spektralen Zerlegung der von diesem ausgehenden Strahlung diente ein Drahtgitter. Außerdem wurde

[1]) R. B. Barnes, ZS. f. Phys. **75**, 732, 1932. — [2]) E. Gundelach, ebenda **66**, 775, 1930. — [3]) K. Korth, ebenda **84**, 677, 1933. — [4]) M. Czerny, ebenda **65**, 604, 1930.

eine Vorzerlegung der Strahlung an einer bzw. zwei Reststrahlenplatten vorgenommen, um bereits einen kleinen Wellenlängenbereich auszusondern und dem Gitter nur die Arbeit der Feinzerlegung aufzubürden, um ferner die sehr intensive kurzwellige Strahlung weitestgehend zu beseitigen und um zu verhindern, daß vom Drahtgitter oder sonstigen Teilen der Apparatur ausgehende kurzwellige Streustrahlung in das Empfangsinstrument gelangt. Als Empfangsinstrument diente ein Mikroradiometer, dessen Fenster bei Messungen bis zu Wellenlängen von etwa 40 μ aus einer etwa 2 mm dicken Paraffinplatte bestand. Paraffin absorbiert, wie Kellner[1]) gezeigt hat, bis zu 17 μ sehr stark, so daß also die trotz der Reststrahlenanordnung etwa noch vorhandene kurzwellige Strahlung durch das Paraffinfenster ausgefiltert wird. Bei Messungen mit größerer Wellenlänge als 40 μ bestand das Fenster des Mikroradiometers aus einer 0,8 mm dicken Quarzplatte, durch die die kurzwellige Strahlung bis zu etwa 39 μ ausgefiltert wurde. Da jedoch Quarz die kurzwellige Strahlung bis zu etwa 5 μ durchläßt, wurde noch ein Rußfilter eingeschaltet. Zwischen Auer-Brenner und erstem Spalt war zum Unterbrechen der Strahlung ein kompensierter durchlässiger Schirm angeordnet. Er bestand aus einer etwa 4 mm starken Flußspatplatte zum wahlweisen Unterbrechen der Strahlung und einem bei aufgezogenem Schirm im Strahlengang befindlichen weitmaschigen Gitter, durch das etwa so viel absorbiert wird, wie bei im Strahlengang befindlicher Flußspatplatte von dieser reflektiert wird.

Die Ausschläge des Mikroradiometers wurden mit beleuchteter Skale und Fernrohr beobachtet. Eine Hefnerkerze verursachte bei 5 m Skalenabstand und 5 m Hefnerkerzenabstand einen Ausschlag von 380 mm; es entspricht dies etwa der $1^1/_2$fachen von Rubens bei seinen Messungen benutzten Empfindlichkeit. Die Einstellzeit des Instrumentes betrug etwa 8 Sekunden.

Die zu untersuchende Kristallplatte wurde über der Öffnung eines hinter dem zweiten Spalt verschiebbaren Blechstreifens aufgekittet, der mit einer gleich großen freien Öffnung versehen war, so daß die Strahlung abwechselnd durch die freie Öffnung und die Kristallplatte geschickt werden konnte.

Die Breite der Spektrometerspalte betrug 2,5 mm. Für die Messungen bis zu etwa 40 bis 45 μ wurde ein Gitter verwendet, dessen Gitterkonstante 200 μ betrug; bei Messungen oberhalb 40 μ fand ein Gitter mit einer doppelt so großen Konstanten (400 μ) Verwendung. Der Spaltbreite

[1]) L. Kellner, ZS. f. Phys. **56**, 215, 1929.

von 2,5 mm entsprach bei Verwendung eines Gitters mit der Gitterkonstanten von 200 μ eine spektrale Spaltbreite von 1,1 μ.

Bei einigen der zuletzt vorgenommenen Messungen erfolgte die Bestimmung der Ausschläge des Mikroradiometers nach einer von Czerny angegebenen Nullmethode, bei der jegliches Schätzen wegfällt und die es gestattet, die Zehntelmillimeter noch genau abzulesen. Das Wesentliche der Methode besteht darin, daß an Stelle einer Skale nur ein leuchtender Spalt benutzt wird, und die bei einem Ausschlag auftretende Verschiebung des Spaltbildes im Fernrohr rückgängig gemacht wird durch Drehen einer in den Strahlengang geschalteten planparallelen Platte. Die erforderliche Drehung dieser Planplatte stellt dann ein Maß für die Größe des Ausschlags dar. Nähere Einzelheiten werden in nächster Zeit an anderer Stelle veröffentlicht werden.

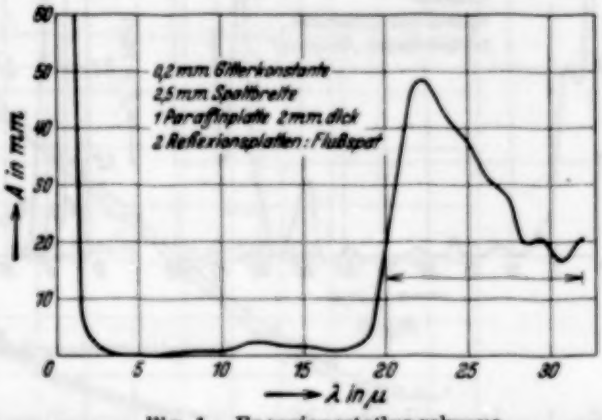


Fig. 1. Energieverteilungskurve.

Die untersuchten Kristallplatten hatten eine Dicke von 13 mm bis herunter zu 16 μ. Die dünnen Platten wurden von etwa 300 μ abwärts durch Abschaben einer dickeren Platte hergestellt[1]). Sylvin- und Kaliumbromidplatten setzten dem Abschaben einen größeren Widerstand entgegen als Steinsalzplatten; insbesondere bei Kaliumbromid gestaltete sich die Herstellung extrem dünner Platten schwierig und zeitraubend. Auch die Herstellung der 16 μ dicken Sylvinplatte gelang erst nach Beschaffung einer besonders dünnen Werkzeugklinge, die allerdings eine längere Bearbeitung der Sylvinplatte erforderte, da pro Strich mit der biegsamen Klinge (Peri-Rasierklinge) nur eine sehr dünne Schicht abgeschabt werden konnte.

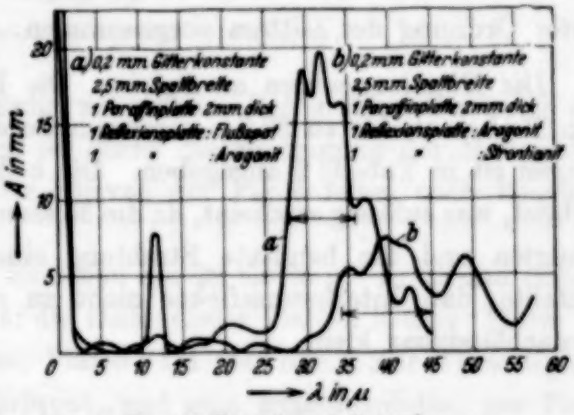


Fig. 2. Energieverteilungskurven.

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 607, 1930.

Die Einzelmessungen. Die Vorzerlegung der Strahlung einerseits durch Reflexion an Reststrahlplatten, andererseits durch Verwendung von Absorptionsfiltern, wurde derart vorgenommen, daß dem Gitter nur die Feinzerlegung überlassen blieb. In Fig. 1 bis 4 sind für die einzelnen verwendeten Reststrahlplatten bzw. Reststrahlplattenkombinationen die Energieverteilungskurven dargestellt. Die Figuren enthalten die zur Bewertung dieser Kurven erforderlichen Angaben und einen Vermerk darüber, in welchem

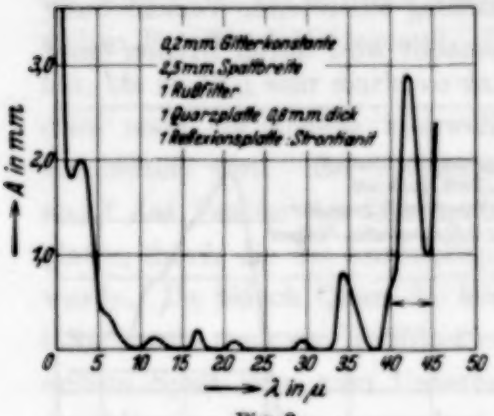


Fig. 3.

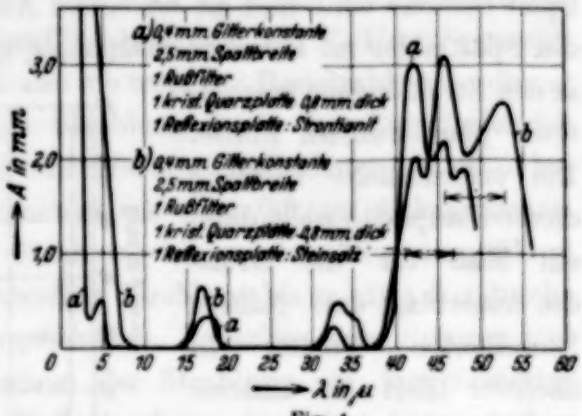


Fig. 4.

Energieverteilungskurven.

Spektralbereich der Messung die jeweilige Vorzerlegung Verwendung gefunden hat. Die Durchlässigkeitsmessungen wurden in den beiden Spektren erster Ordnung des Gitters vorgenommen.

Die Einzelmessungen an Sylvin. Die Durchlässigkeit von Sylvin ist von Rubens[1]) bis zu 23,7 μ gemessen worden. Das Resultat dieser Messungen ist in Tabelle 2 angegeben. Die k-Werte sind nach Formel (3) berechnet, was zulässig erscheint, da die Messungen an derart dicken Schichten erfolgten und die benutzte Strahlung einen so breiten Spektralbereich umfaßte, daß Interferenzeffekte nicht zu erwarten waren. Auch ist ψ vernachlässigbar klein.

Tabelle 2. k-Werte für KCl.

λ	$D_{\text{beob.}}$	k	λ	$D_{\text{beob.}}$	k
13	0,995	$8{,}55 \cdot 10^{-7}$	18	0,862	$3{,}55 \cdot 10^{-5}$
14	0,975	$4{,}73 \cdot 10^{-6}$	19	0,758	$7{,}05 \cdot 10^{-5}$
15	0,954	$9{,}38 \cdot 10^{-6}$	20,7	0,585	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$
16	0,936	$1{,}40 \cdot 10^{-5}$	23,7	0,155	$5{,}85 \cdot 10^{-4}$
17	0,922	$1{,}84 \cdot 10^{-5}$			

[1]) H. Rubens, Wied. Ann. **60**, 724, 1897.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 20 *bis* 34 μ. Es wurden sechs Sylvinplatten[1]) untersucht; die Dicke der Platten betrug: Platte I 10,12 mm; Platte II 8,94 mm; Platte III 3,89 mm; Platte IV 3,59 mm; Platte V 1,12 mm; Platte VI 1,03 mm. Zur Vorzerlegung der Strahlung dienten zwei Flußspatplatten; die Feinzerlegung erfolgte durch ein 0,2 mm-Gitter. Das Ergebnis der Durchlässigkeitsmessungen ist in Fig. 5 dargestellt, in die auch die einzelnen Meßpunkte eingetragen sind, um ein

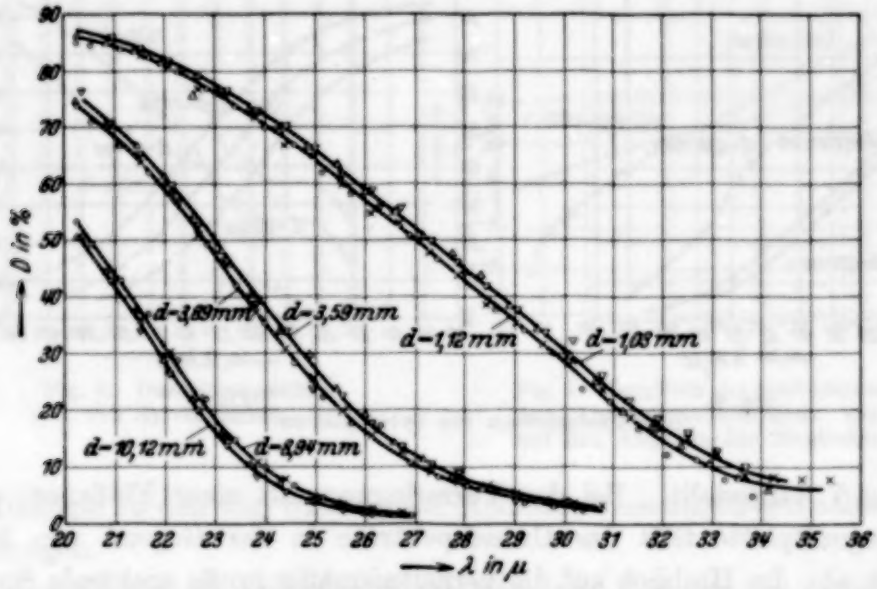


Fig. 5. Durchlässigkeiten von Sylvinplatten.

Bild von der Größe der Streuung zu geben. Die größere Streuung der Meßpunkte bei längeren Wellen ist durch die Eintragung der Meßpunkte in Fig. 12 veranschaulicht. Die Kurven der Fig. 5 fallen nach längeren Wellen hin stetig ab.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 28 *bis* 36 μ. In diesem Gebiet wurden drei Platten untersucht; die Dicke dieser Platten betrug: Platte VI 1,03 mm; Platte VII 0,895 mm; Platte VIII 0,43 mm. Zur Vorzerlegung der Strahlung dienten eine Flußspat- und eine Aragonitplatte, zur Feinzerlegung ein 0,2 mm-Gitter. Das Ergebnis der Durchlässigkeitsmessungen ist in Fig. 6 dargestellt. Die Kurven fallen ebenfalls nach längeren Wellen hin stetig ab, jedoch befindet sich in der Kurve der Platte VIII bei 33 μ die Andeutung einer Unstetigkeit.

---

[1]) Es sollten eigentlich nur die Platten II, III und V ausgemessen werden. Die Platten I, IV und VI waren aus einer angeblichen KBr-Lieferung hergestellt worden; erst durch die Messung stellte es sich heraus, daß das Material nicht KBr, sondern KCl war.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 29 *bis* 40 μ. Die Messungen in diesem Spektralgebiet hatten gleichzeitig den Zweck einer Nachprüfung der Realität der Unstetigkeit bei 33 μ. Es wurden drei Platten folgender Dicke untersucht: Platte IX 220 μ; Platte X 154 μ; Platte XI 110 μ. Zur Vorzerlegung der Strahlung dienten eine Flußspat- und eine Aragonitplatte, zur Feinzerlegung ein 0,2 mm-Gitter. Das Ergebnis der Messungen

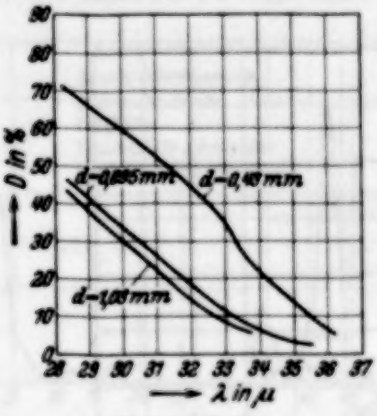


Fig. 6.

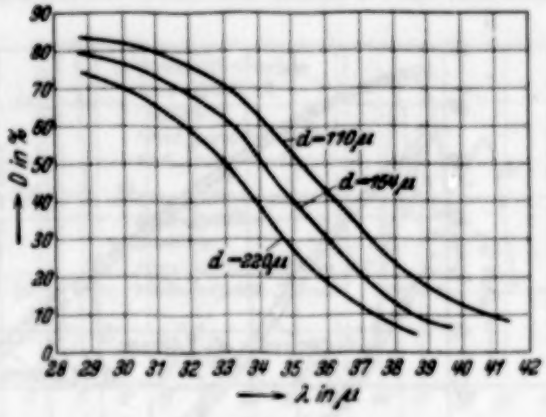


Fig. 7.

Durchlässigkeiten von Sylvinplatten.

ist in Fig. 7 dargestellt. Bei der Vorzerlegung mit einer Flußspat- und einer Aragonitplatte fällt das Grundspektrum in der Gegend von 35 μ sehr stark ab. Im Hinblick auf die verhältnismäßig große spektrale Spaltbreite war daher zu befürchten, daß die Messungen in diesem Gebiet ungenau sind. Sicherere Ergebnisse wären mit einer Vorzerlegung zu erwarten, die ein Grundspektrum liefert, das in dem besagten Spektralbereich mehr eine Parallele zur Abszisse darstellt. Angestellte Untersuchungen ergaben, daß eine Vorzerlegung mit einer Aragonit- und einer Strontianitplatte ein für die vorliegenden Zwecke günstiges Grundspektrum in dem zu untersuchenden Spektralgebiet liefert. Es wurden daher mit dieser Vorzerlegung für das Gebiet von 34 bis 39 μ eine Anzahl Kontrollmessungen vorgenommen, die die vorhergegangenen Messungen mit anderer spektraler Vorzerlegung bestätigen.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 35 *bis* 45 μ. In diesem Gebiet wurden drei Platten untersucht; die Dicke der Platten betrug: Platte XII 51 μ; Platte XIII 25 μ; Platte XVI 16 μ. Die Platten XII und XIII wurden zunächst mit einer Vorzerlegung an einer Aragonit- und einer Strontianitplatte untersucht, wobei vor dem Mikroradiometer eine 2 mm-Paraffinschicht lag. Ferner wurden Durchlässigkeitsmessungen an den Platten XIII und XIV mit einer Vorzerlegung an nur einer Strontianit-

platte vorgenommen, wobei jedoch das Mikroradiometer mit einem Quarzfenster versehen war und sich in dem Strahlengang ein Rußfilter befand. Zur Feinzerlegung diente wiederum ein 0,2 mm-Gitter. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 8 dargestellt. Die Kurven weisen einen deutlichen Knick bei 41 μ bzw. bei 42,5 μ auf, was eine Unstetigkeit im optischen Verhalten in diesem Spektralbereich bedeutet. Diese Unstetigkeit steht

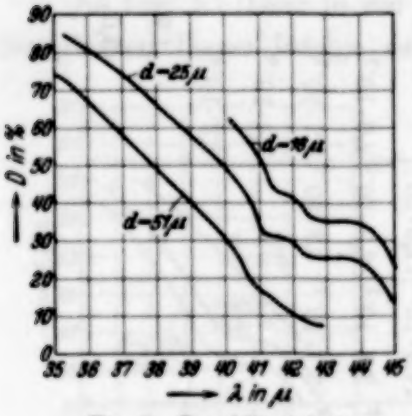


Fig. 8. Durchlässigkeiten von Sylvinplatten.

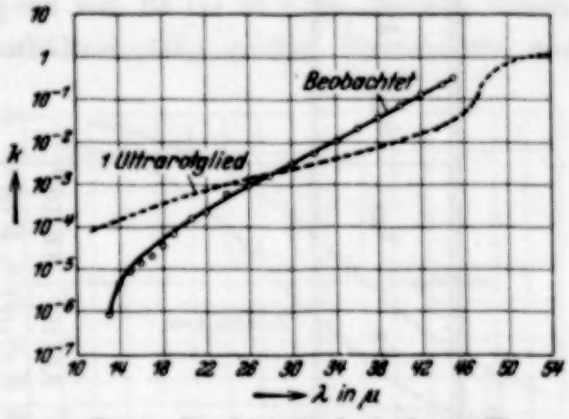


Fig. 9. Vergleich der beobachteten Werte des Absorptionsvermögens von Sylvin mit den Angaben der Dispersionsformel.

in Analogie zu den von Czerny bei Reflexionsmessungen gemachten Beobachtungen.

Berechnung der optischen Konstanten von KCl *für das Gebiet von* 20 *bis* 45 μ. Aus den obigen Durchlässigkeitsmessungen wurde der Extinktionskoeffizient k unter Benutzung der Formeln (2) und (3) berechnet. In Tabelle 3 sind die errechneten k-Werte zusammengestellt. Die „wahrscheinlichen Mittelwerte" von k stellen gewertete Mittelwerte dar, bei denen berücksichtigt ist, daß dem mittleren Teil der aufgenommenen Durchlässigkeitskurven eine größere Zuverlässigkeit zukommt als dem Kurvenanfang bzw. -ende.

Fig. 9 veranschaulicht den Extinktionskoeffizienten k als Funktion der Wellenlänge; vergleichsweise sind die beobachteten k-Werte den nach der Dispersionsformel mit einem Ultrarotglied mit Dämpfung [Formel (8)] errechneten k-Werten gegenübergestellt. Wie die Figur erkennen läßt, sind auch beim KCl starke systematische Abweichungen zwischen Rechnung und Messung im Gebiet von 14 bis 30 μ vorhanden, die bei 14 μ bereits zwei Zehnerpotenzen betragen.

Durchlässigkeitsmessungen an Steinsalz (NaCl) *im Gebiet von* 31 *bis* 37 μ. Die bei 41 μ und 42,5 μ beobachteten Unstetigkeiten im Verlauf der Durchlässigkeitskurven von Sylvin legten die Vermutung nahe, daß auch die

Tabelle 3. k-Werte für KCl.

λ_u	k_{I}	k_{II}	k_{III}	k_{IV}	k_{V}	k_{VI}	k_{VII}	k_{VIII}	k_{IX}	k_{X}	k_{XI}	k_{XII}	k_{XIII}	k_{XIV}	Wahrscheinlicher Mittelwert von k
22	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$									$2{,}2\cdot10^{-4}$
24	$4{,}6\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-4}$	$5{,}2\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$5{,}2\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$									$4{,}7\cdot10^{-4}$
26	$7{,}6\cdot10^{-4}$	$8{,}5\cdot10^{-4}$	$9{,}5\cdot10^{-4}$	$9{,}2\cdot10^{-4}$	$9{,}5\cdot10^{-4}$	$9{,}0\cdot10^{-4}$									$9{,}1\cdot10^{-4}$
28			$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}6\cdot10^{-3}$									$1{,}5\cdot10^{-3}$
30				$2{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}9\cdot10^{-3}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$				$3{,}0\cdot10^{-3}$
32							$4{,}8\cdot10^{-3}$	$4{,}7\cdot10^{-3}$	$5{,}8\cdot10^{-3}$	$5{,}7\cdot10^{-3}$	$5{,}8\cdot10^{-3}$				$5{,}1\cdot10^{-3}$
34							$7{,}8\cdot10^{-3}$	$9{,}6\cdot10^{-3}$	$11{,}5\cdot10^{-3}$	$11{,}4\cdot10^{-3}$	$11{,}3\cdot10^{-3}$				$1{,}0\cdot10^{-2}$
36								$1{,}9\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$			$2{,}0\cdot10^{-2}$
38									$3{,}6\cdot10^{-2}$	$3{,}7\cdot10^{-2}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}9\cdot10^{-2}$			$3{,}7\cdot10^{-2}$
40												$7{,}4\cdot10^{-2}$			$7{,}4\cdot10^{-2}$
42												$1{,}3\cdot10^{-1}$			$1{,}3\cdot10^{-1}$
44													$1{,}9\cdot10^{-1}$	$2{,}5\cdot10^{-1}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$
45													$3{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}4\cdot10^{-1}$	$3{,}2\cdot10^{-1}$

Durchlässigkeit von Steinsalz an entsprechender Stelle unstetig ist. Diese Vermutung wurde bestärkt durch das Ergebnis der von Kellner[1]) an NaCl angestellten Durchlässigkeitsmessungen. Diese früheren Messungen sind in der Gegend von 34 bis 35 μ an einer 55 μ dicken Steinsalzplatte gemacht worden, wobei eine starke Streuung der Meßpunkte der prozentualen Durchlässigkeit in diesem Spektralgebiet beobachtet wurde.

Die von Kellner in der Gegend von 34 bis 35 μ gemessenen Durchlässigkeiten liegen infolge der verhältnismäßig großen Plattendicke von

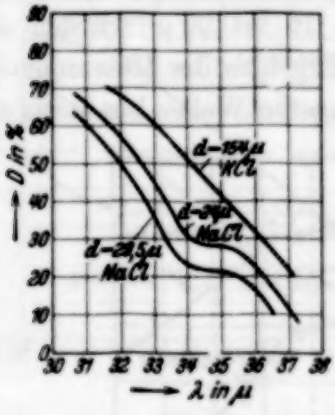


Fig. 10. Durchlässigkeiten von Steinsalz- und Sylvinplatten.

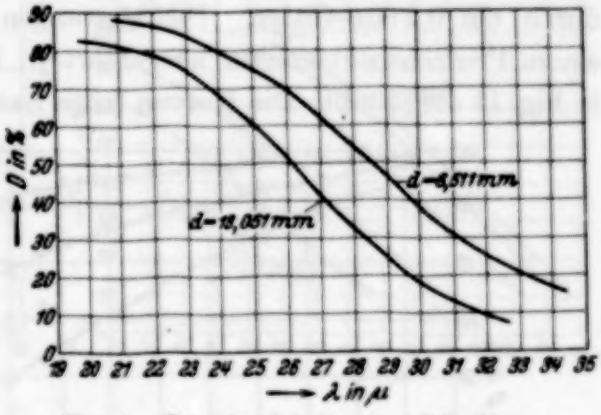


Fig. 11. Durchlässigkeiten von KBr-Platten.

55 μ ziemlich tief, d. h. schon ziemlich am Ende der Durchlässigkeitskurve und sind daher verhältnismäßig unsicher. Es wurden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Steinsalzplatten von wesentlich geringerer Dicke, nämlich von 24,0 μ bzw. 29,5 μ Dicke, hergestellt und in dem in Frage stehenden Spektralbereich untersucht. Die Messungen, die in Fig. 10 dargestellt sind, wurden mit einer Vorzerlegung an einer Flußspat- und einer Aragonitplatte gemacht; die Feinzerlegung erfolgte durch ein 0,2 mm-Gitter. Wie die Figur zeigt, ist ein deutlicher Haltepunkt in den Durchlässigkeitskurven bei 34 μ, womit die vermutete Unstetigkeit bestätigt ist. Um auszuschließen, daß es sich bei der Unstetigkeit um eine Verunreinigung der Strahlung handelt, wurde in demselben Spektralbereich eine 154 μ dicke Sylvinplatte ausgemessen, deren Durchlässigkeitskurve ebenfalls in Fig. 10 dargestellt ist, und die, wie man sieht, in Übereinstimmung mit den früheren Messungen in dem in Frage stehenden Spektralbereich einen glatten Verlauf zeigt. Daß die beobachtete Unstetigkeit bisher nicht gefunden worden ist, dürfte zu einem nicht unwesentlichen Teil seinen Grund auch darin haben, daß sie an einer Stelle liegt, bei der die von kürzeren

[1]) L. Kellner, ZS. f. Phys. **56**, 222, 1929.

Wellen her angestellten Untersuchungen von Kellner[1]) und die außerdem mit ungünstigerer Dispersion von längeren Wellen her angestellten Untersuchungen von Czerny[2]) und Barnes und Czerny[3]) infolge der geringen, durch die jeweils benutzte Vorzerlegung bedingten Intensitäten gerade ihr Ende erreicht hatten.

Die Einzelmessungen an Kaliumbromid. Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 16 *bis* 34 μ. Es wurden zwei Platten untersucht; die Dicke der Platten betrug: Platte I 13,051 mm; Platte II 6,511 mm. Zur Vorzerlegung der Strahlung dienten zwei Flußspatplatten; die Feinzerlegung erfolgte durch ein 0,2 mm-Gitter. Die Messungen von 16 bis 20 μ wurden mit einem Prismenspektrometer ausgeführt[4]). Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 11 dargestellt. Die Kurven fallen nach längeren Wellen hin stetig ab.

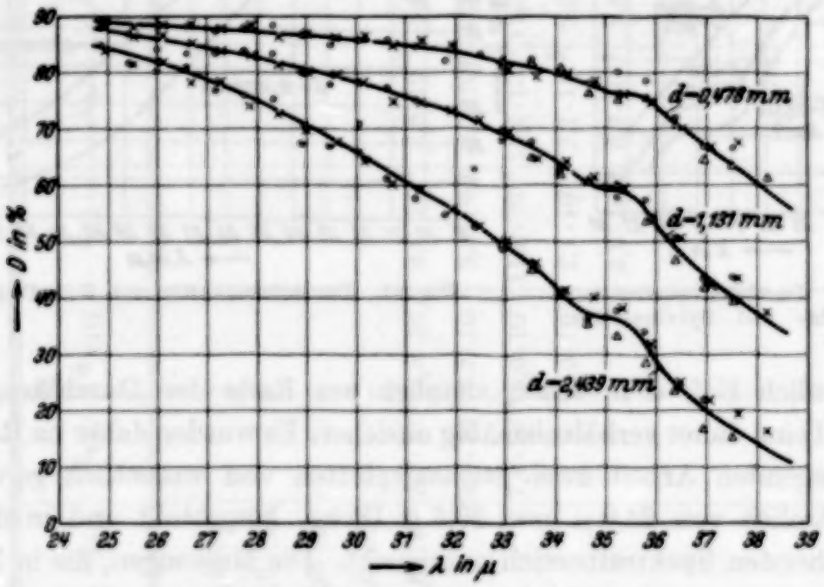


Fig. 12. Durchlässigkeiten von KBr-Platten.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 25 *bis* 38 μ. Es wurden drei Platten untersucht; die Dicke der Platten betrug: Platte III 2,439 mm; Platte IV 1,131 mm; Platte V 0,478 mm. Zunächst wurde eine Vorzerlegung der Strahlung an zwei Flußspatplatten vorgenommen. Als sich jedoch hierbei eine Unstetigkeit bei 35 μ andeutete, wurden die Platten nochmals im Gebiet von 33 bis 38 μ mit einer Vorzerlegung an einer Flußspat- und einer Aragonitplatte untersucht. Die Andeutung einer Unstetigkeit war auch hier wieder gegeben, jedoch könnten die Abweichungen vom normalen

[1]) L. Kellner, a. a. O. — [2]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 617, 1930. — [3]) R. B. Barnes u. M. Czerny, ebenda **72**, 447, 1931. — [4]) Das Prismenspektrometer war in einer anderen Apparatur eingebaut. Die Messungen wurden von Fräulein cand. phys. Fock ausgeführt, der ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Verlauf auch auf Meßfehler zurückzuführen sein. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 12 dargestellt. Bei allen Messungen erfolgte die Feinzerlegung durch ein 0,2 mm-Gitter.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 33 *bis* 43 μ. Es wurden vier Platten untersucht, nämlich die Platten III bis V und Platte VI 220 μ. Zur Vorzerlegung dienten eine Aragonit- und eine Strontianitplatte; die Feinzerlegung erfolgte durch ein 0,2 mm-Gitter. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 13 dargestellt. Auch bei diesen Messungen deutete sich

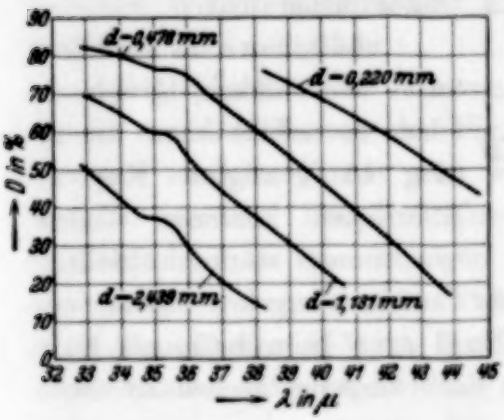


Fig. 13.

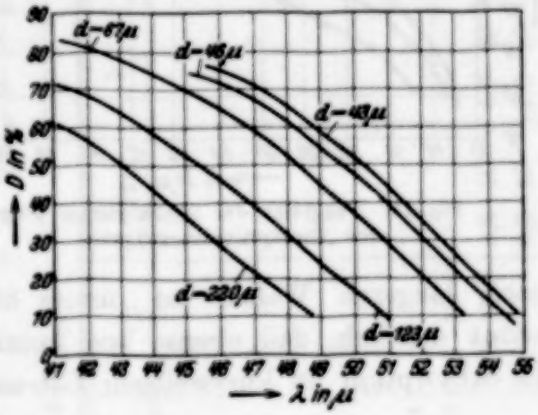


Fig. 14.

Durchlässigkeiten von KBr-Platten.

bei 35 μ eine Unstetigkeit an. In Fig. 13 sind auch die Meßpunkte der oben erwähnten Messungen im Gebiet von 25 bis 38 μ eingetragen.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 41 *bis* 47 μ. Es wurden drei Platten folgender Dicke untersucht: Platte VI 220 μ; Platte VII 123 μ; Platte VIII 67 μ. Zur Vorzerlegung diente eine Strontianitplatte, im Strahlengang war ein dünnes Rußfilter zum Ausfiltern der kurzwelligen Verunreinigungen. Vor dem Mikroradiometer war eine Quarzplatte; die Feinzerlegung erfolgte durch ein 0,4 mm-Gitter. Das Ergebnis der Messungen ist in Fig. 14 dargestellt.

Durchlässigkeitsmessungen im Gebiet von 46 *bis* 53 μ. Es wurden zunächst dieselben drei Platten untersucht wie im Gebiet von 41 bis 47 μ, jedoch mit einer anderen Vorzerlegung, da das Grundspektrum von Strontianit in der Gegend von 47 μ bereits sehr stark abfällt. Als geeignet erwies sich eine Vorzerlegung an einer Steinsalzplatte, wobei im Strahlengang ein dünnes Rußfilter zum Ausfiltern der kurzwelligen Verunreinigungen vorgesehen war. Vor dem Mikroradiometer war wieder eine Quarzplatte. Das Ergebnis der Messungen ist ebenfalls in Fig. 14 dargestellt.

Diese Figur enthält ferner das Ergebnis von Messungen, die an zwei noch dünneren KBr-Platten angestellt wurden. Die Dicke dieser Platten,

deren Untersuchung mit einer Vorzerlegung an zwei Steinsalzplatten vorgenommen wurde, betrug: Platte IX 46 μ; Platte X 48 μ.

Berechnung der optischen Konstanten des KBr *für das Gebiet von* 16 *bis* 53 μ. Aus den obigen Durchlässigkeitsmessungen wurde der Extinktionskoeffizient k unter Benutzung der Formeln (2) und (3) berechnet. In Tabelle 4 sind die errechneten k-Werte zusammengestellt.

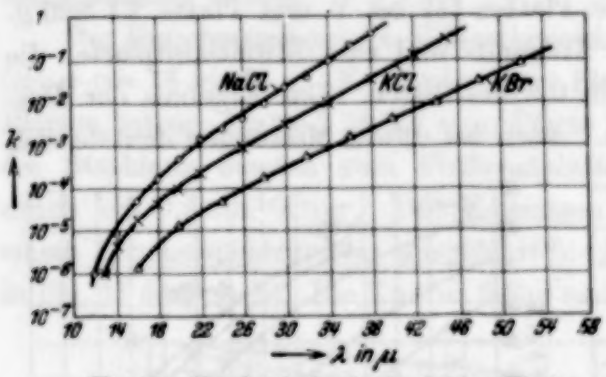


Fig. 15. Vergleich der beobachteten Werte des Absorptionsvermögens.

Stellt man k als Funktion der Wellenlänge graphisch dar, so erhält man die in Fig. 15 gezeigten Kurven, die nach kürzeren Wellen zu immer stärker abfallen, nach längeren Wellen zu immer mehr auseinandergehen. Man erkennt deutlich, daß ebenso wie beim NaCl auch beim KCl und KBr die Absorption im kurzwelligen Ultrarot nach kürzeren Wellen zu stark

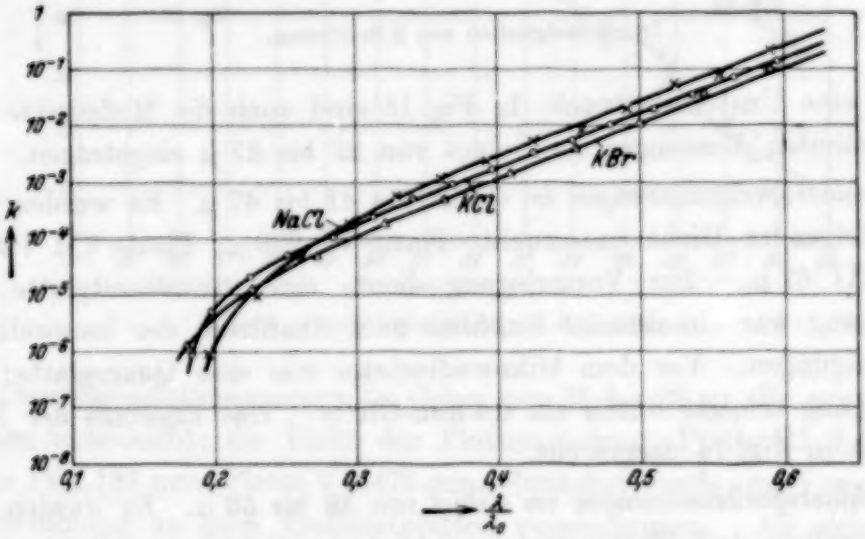


Fig. 16. Vergleich der beobachteten Werte des Absorptionsvermögens als Funktion von λ/λ_0.

absinkt; von etwa 30 μ an nach kürzeren Wellen zu sind systematische, immer größer werdende Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten des Absorptionsvermögens vorhanden.

Die in Fig. 15 gegebene Darstellung ist insofern nicht geschickt, als die Abszissen die Dimension einer Länge (μ) haben. Um die Abszissen dimensionslos zu machen, ist daher in Fig. 16 der Absorptionskoeffizient als Funktion von λ/λ_0 dargestellt, wobei λ die veränderliche Wellenlänge

und λ_0 die Wellenlänge der ultraroten Eigenschwingung bedeuten. Bei dieser Darstellung verlaufen die für längere Wellen nahezu geradlinigen Kurven auf einem großen Teil ihrer Länge fast parallel. Bei nahezu gleichem λ/λ_0 beginnen die Kurven stark abzufallen; der starke Abfall der Kurven nach kürzeren Wellen zu wird hier noch deutlicher als in Fig. 15.

Die Möglichkeit des Zusammenfallens der drei Kurven der Fig. 16 zu einer einzigen Kurve muß wohl verneint werden. Die drei Kurven könnten dann zu einer einzigen zusammenfallen, wenn die der Fig. 16 zugrunde gelegten λ_0-Werte und die als Ordinaten aufgetragenen k-Werte nicht ganz genau wären. Die λ_0-Werte von NaCl, KCl und KBr sind von Barnes und Czerny[1]) bzw. von Barnes[2]) gemessen worden, und wesentliche Abweichungen der Eigenfrequenzen über die dort angegebene Fehlergrenze hinaus erscheinen unwahrscheinlich. Andererseits liegen auch die k-Werte, die für das Zusammenfallen zu einer einzigen Kurve erforderlich wären, nicht innerhalb der Grenzen der Meßfehler. Selbst wenn sie aber innerhalb dieser Grenzen lägen, müßte wohl die Möglichkeit des Zusammenfallens der drei Kurven zu einer einzigen verneint werden; denn es erscheint äußerst unwahrscheinlich, daß sämtliche gemessenen k-Werte eine fehler-

Tabelle 4. k-Werte für KBr.

λ_μ	k_{I}	k_{II}	k_{III}	k_{IV}	k_{V}	k_{VI}	k_{VII}	k_{VIII}	k_{IX}	k_{X}	Wahrscheinlicher Mittelwert von k
16	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$										$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
20	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$									$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
24	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$									$4{,}6 \cdot 10^{-5}$
28	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$								$1{,}7 \cdot 10^{-4}$
32	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$							$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
36			$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$							$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
40					$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$					$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
44						$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$				$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
48							$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$
52								$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$3{,}9 \cdot 1$	$9{,}7 \cdot 10^{-2}$

[1]) R. B. Barnes und M. Czerny, ZS. f. Phys. **75**, 447, 1931. — [2]) R. B. Barnes, ebenda **75**, 723, 1932.

hafte Abweichung von den für eine einzige Kurve erforderlichen k-Werten in derselben Richtung und um nahezu denselben Betrag aufweisen.

In Tabelle 5 sind neben der ultraroten Eigenschwingung sämtliche bisher bekannt gewordenen ultraroten Nebenmaxima von NaCl, KCl und KBr einschließlich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundenen Nebenmaxima zusammengestellt.

Tabelle 5.

	Ultrarote Nebenmaxima					Ultrarote Eigenschwingung
NaCl	34 μ	40,5 μ		51 μ		(61,1 ± 0,3) μ
KCl	33 μ (?)	41 μ	42,5 μ	47 μ	60 μ	(70,7 ± 0,3) μ
KBr	35 μ					(88,3 ± 0,5) μ

Die letzte Zahlenspalte der Tabelle enthält die ultrarote Eigenschwingung, die beim NaCl und KCl zuerst von Barnes und Czerny[1]), beim KBr zuerst von Barnes[2]) genau gemessen worden ist. Das Nebenmaximum bei 40,5 μ beim NaCl und das Nebenmaximum bei 47 μ beim KCl sind von Czerny[3]) bei Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen gefunden und später durch Durchlässigkeitsmessungen von Barnes und Czerny[4]) bestätigt worden. Diese Durchlässigkeitsmessungen führten auch zur Ermittlung des Nebenmaximums bei 51 μ beim NaCl und bei 60 μ beim KCl. Die übrigen in der Tabelle angegebenen Nebenmaxima von NaCl und KCl wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen; das gleiche gilt von dem Nebenmaximum bei 35 μ beim KBr. Eine Andeutung für die Existenz des Nebenmaximums bei 34 μ beim NaCl findet sich bereits in den Durchlässigkeitsmessungen von Barnes und Czerny, während die Reflexionsmessungen von Czerny an KCl in der Gegend von 42,5 μ eine Unstetigkeit vermuten ließen.

Herrn Prof. Dr. Czerny, der mir die Anregung zu der Arbeit gegeben und diese weitestgehend durch Interesse und wertvolle Ratschläge gefördert hat, sage ich hiermit meinen aufrichtigen Dank.

[1]) R. B. Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931. — [2]) R. B. Barnes, ebenda **75**, 723, 1932. — [3]) M. Czerny, ebenda **65**, 600, 1930. — [4]) R. B. Barnes u. M. Czerny, ebenda **72**, 447, 1931.

Die Dielektrizitätskonstante wässeriger Elektrolyte bei 30 cm Wellenlänge.

Von **Heinz Stips** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Untersucht werden $MgSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen bis zu Äquivalentkonzentrationen von $^1/_1$ normal. Für die DK. ergibt sich bei großen Verdünnungen Übereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie, für die hohen Konzentrationen scheint sie mit der Leitfähigkeit linear anzusteigen.

Einleitung. Die Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK.) elektrolytischer Lösungen mit der Wellenlänge und der Konzentration ist schon mehrfach untersucht worden, jedoch stimmten die erhaltenen Ergebnisse so gut wie gar nicht miteinander überein[1]). Diese Unsicherheit liegt außer in offenbar prinzipiellen und systematischen Fehlern darin begründet, daß im allgemeinen nur Äquivalentkonzentrationen bis 0,05 normal den bisherigen Methoden zugänglich waren, wo die zu erwartenden Effekte ohnehin nur gering sein können. Daraus ergibt sich die Forderung, eine Methode zu entwickeln, die bedeutend höhere Konzentrationen zu messen gestattet, so daß sich zumindest qualitativ feststellen läßt, ob eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der DK. mit wachsender Konzentration stattfindet.

Methode und Versuchsanordnung. Es wurde zunächst versucht, die Differenzmethode von B. Voigt[2]) durch moderne Hilfsmittel auszubauen. Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß hierbei weder die Kenntnis des Brechungsindex noch die der Hochfrequenzleitfähigkeit notwendig ist. Es zeigte sich jedoch, daß trotz der Sorgfalt des Aufbaues zwei Mängel dieser Methode prinzipiell anhaften:

---

[1]) Außer der in den folgenden Fußnoten aufgeführten ist folgende Literatur zu beachten: E. Cohn, Wied. Ann. **45**, 370, 1892; F. I. Smale, ebenda **60**, 625, 1897; W. Nernst, ebenda **60**, 600, 1897; A. Eichenwald, ebenda **62**, 571, 1897; W. D. Coolidge, ebenda **69**, 125, 1899; F. Palmer, ZS. f. phys. Chem. **41**, 501, 1902; E. Sommer, Berliner Dissertation 1923; A. P. Carman, Phys. Rev. **24**, 396, 1924; H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. **80**, 191, 1926; **81**, 711, 1926; R. Skancke u. E. Schreiner, Phys. ZS. **28**, 597, 1927; P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **129**, 389, 1927; A. Deubner, Ann. d. Phys. **84**, 429, 1927; A. P. Carman u. C. C. Schmidt, Phys. Rev. **30**, 922, 1927; C. C. Schmidt, ebenda **30**, 925, 1927; A. P. Carman u. C. C. Schmidt, ebenda **31**, 157, 1928; A. P. Carman, O. B. Young u. K. O. Smith, ebenda **34**, 1040, 1929; A. P. Carman u. K. O. Smith, ebenda **34**, 1042, 1929; F. H. Drake, G. W. Pierce u. M. T. Dow, ebenda **35**, 613, 1930; A. Astin, Phys. Rev. **35**, 1428, 1930. — [2]) B. Voigt, ZS. f. Phys. **44**, 70, 1927.

1. Es können nur kleine Konzentrationen gemessen werden,

2. Kopplungseffekte zwischen Primär- und Sekundärkreis ließen sich nicht vollkommen beseitigen und täuschten daher eine scheinbare Erniedrigung der DK. vor. Außerdem verursachten bereits sehr kleine Meßfehler verhältnismäßig große Fehler im Ergebnis.

Aus diesem Grunde wurde zunächst auf die sogenannte zweite Drudesche Methode[1]) zurückgegriffen, nur daß ungedämpfte Schwingungen der Wellenlänge $\lambda = 31{,}8$ cm verwandt wurden. Die Anordnung war folgende: Der Schwingungserzeuger befand sich über einem abgestimmten Zwischenkreis, der wie bei Drude galvanisch mit dem eigentlichen Meßkreis gekoppelt war. Diese Apparatur wurde aber bald aufgegeben, als sich herausstellte, daß Kopplungseffekte auftraten, die sich z. B. darin äußerten, daß die Abhängigkeit ctg $2\pi\,(l/\lambda)$ in der Drudeschen Bezeichnungsweise von ε keine lineare war. Deshalb wurde der Zwischenkreis zunächst gänzlich fortgelassen. Hierdurch ergaben sich aber zu breite Resonanzkurven, da offenbar die von der Senderöhre ausgestrahlte Wellenlänge nicht genügend homogen war. Aus diesem Grunde wurde endlich folgende Anordnung benutzt: Der Schwingungserzeuger sendet seine Energie auf einen Zwischenkreis, der auf die Wellenlänge größter Strahlungsenergie abgestimmt wird. Mit diesem Zwischenkreis ist der Meßkreis, welcher einen Flüssigkeitskondensator enthält, sehr locker induktiv gekoppelt und kann durch Veränderung seiner Länge auf Resonanz gebracht werden. Auf diese Weise ergaben sich schmale und sehr symmetrische Resonanzkurven. Als Schwingungserzeuger diente eine Ultrakurzwellenröhre, die von der TEKADE Nürnberg nach den Angaben von K. Kohl[2]) gebaut wurde und im Strahlungsmaximum eine Wellenlänge von 31,8 cm lieferte. Die Anoden- und Gitterspannungen — 28 Volt bzw. + 276 Volt wurden durch Vorversuche bestimmt, denn die Intensität der erzeugten Schwingungen war bei gewissen ausgezeichneten Spannungswerten ein Maximum.

Den Zwischenkreis bildeten zwei Messingröhrchen im Abstand von 20 mm voneinander mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer Länge von etwa 23 cm. An der einen Seite waren sie mit einer Messingbrücke fest verlötet, auf den freien Enden war eine zweite Brücke aus gleichem Material mittels eines Glasstabes mikrometrisch verschiebbar. Die freien Enden waren in ein Holzstativ geklemmt, so daß der abgestimmte Teil des Zwischenkreises ohne weitere Befestigung frei schwebte. Den Meß-

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **61**, 466, 1897. — [2]) K. Kohl, Ann. d. Phys. **85**, 1, 1928.

kreis zeigt Fig. 1 in der Aufsicht. Seinem Aufbau wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil sich zeigte, daß jede Art der Befestigung des Meßkondensators mittels isolierender Materialien auf die Größe der Einstellung l, d. h. den Abstand der Resonanzstelle des mit dem zu untersuchenden Elektrolyten gefüllten Kölbchens vom Knoten, einen Einfluß ausübte. Außerdem mußte der Meßkreis in seiner Länge veränderlich sein. Dabei durfte die Einstellungsgenauigkeit nicht kleiner als 0,05 mm sein, um die Fehlergrenze möglichst herabzudrücken. Diese Aufgabe wurde folgendermaßen gelöst: Zwei Hartmessingstäbe (*a*) von 2,0 mm Durchmesser, 20 mm gegenseitigem Abstand und etwa 7 cm Länge sind mittels zweier angekitteter Glasröhrchen (*b*) von gleichem Durchmesser in zwei Messingröhrchen (*c*) von 3,0 mm Durchmesser, der lichten Weite von 2,2 mm und etwa 11 cm Länge posaunenartig und mikrometrisch bewegbar.

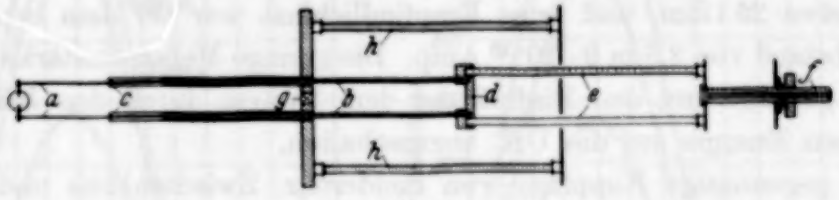


Fig. 1

Um Übergangswiderstände zu verhindern, wurden die Röhren an ihrem einen Ende mit Weichmetall ausgefüllt und dieses dann genau bis auf den Durchmesser der Verlängerungsstäbe ausgebohrt. Auf der anderen Seite waren sie in eine 4 mm starke Hartgummiplatte (*g*) eingekittet. Hier wurde der zwischen ihnen befindliche Raum ausgebohrt und ein Eisen-Konstantan-Thermokreuz entsprechend kleiner Abmessungen eingebaut und mit den Messingröhrchen verlötet. In die Hartgummiplatte waren zwei Glasstäbe (*h*) eingekittet, die den gesamten Meßkreis frei schwebend hielten. Die Abstimmung erfolgte durch Verschieben der Messingstäbe (*a*) mittels der an sie gekitteten Glasröhrchen (*b*), welche durch die Messingröhrchen (*c*) hindurchgeführt waren und außerhalb des Paralleldrahtsystems in einem Hartgummiblock (*d*) endeten. Hier waren zwei mehrfach geführte Glasstäbe (*e*) eingekittet, von denen einer einen Präzisionsmaßstab eingeritzt enthielt. Dieses gesamte System wurde durch eine Spindel (*f*) bewegt und die Größe der Verschiebung mittels eines Ablesemikroskops bestimmt. Die Einstellgenauigkeit betrug $\pm$ 0,05 mm.

Der Flüssigkeitskondensator wurde aus Jenaer Glas 16/III unter Verwendung von Platinelektroden hergestellt, die als an ihrem Ende plangeschliffene Drähte von 0,5 mm Durchmesser in das Glaskölbchen bei Vermeidung von Einschmelzglas hineinragten. Bevor das Kölbchen für

die Messungen gebraucht wurde, wurde es zunächst mit HCl, dann mehrfach mit destilliertem Wasser ausgekocht. Dann wurde es mittels kleiner Schrauben an die Enden des Meßkreises angeschraubt, wo die beiden Ösen, zu denen die Elektroden umgebogen waren, einen sicheren und unveränderlichen Kontakt gewährleisteten. Das Meßkölbchen wurde während der ganzen Zeit nie herausgeschraubt, um eine Änderung der Versuchsbedingungen zu vermeiden. Vor jeder Messung wurde es mittels eines Hebers mehrmals mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgespült und dann immer bis zu gleicher Höhe gefüllt. Als Indikator diente ein selbstgefertigtes Thermokreuz, das im Strombauch des Meßkreises lag. Mittels einer verdrillten und in ein geerdetes Schutzgehäuse gelegten Leitung war es mit einem von Kipp & Zonen bezogenen Spiegelgalvanometer mit magnetischem Nebenschluß verbunden. Der innere Widerstand des Instruments betrug etwa 25 Ohm, und seine Empfindlichkeit war bei dem benutzten Skalenabstand von 2,5 m $9 \cdot 10^{-10}$ Amp. Die geringe Meßstromstärke wurde deshalb gewählt, um den Einfluß der dem System durch den Indikator entzogenen Energie auf die DK. auszuschalten.

Die gegenseitige Kopplung von Senderohr, Zwischenkreis und Meßkreis und der dadurch bewirkte Einfluß auf die Form der Resonanzkurve wurde hinreichend untersucht. Die symmetrische Anordnung von Erreger und den Paralleldrahtsystemen war für die Schärfe der Resonanz von Bedeutung. Der Abstand zwischen Röhre und Meßkreis wurde so groß gewählt, daß praktisch ein Ausschlag des Galvanometers ohne Zwischenkreis kaum erfolgte. Die endgültigen Abstände der Kreise zueinander betrugen: Röhre—Zwischenkreis = 7,0 cm, Zwischenkreis—Meßkreis = 12,5 cm.

Meßverfahren. Für die Bestimmung der DK. eines Elektrolyten sind bei der zweiten Methode von P. Drude[1]) hochfrequente Leitfähigkeit und Einstellung im Drudeschen Sinne maßgebend.

Für die Berechnung der DK. gelten folgende fundamentalen Ausdrücke:

$$(1)\quad \varrho^2 = \frac{a^2 + b^2 + 1 - 2a}{a^2 + b^2 + 1 + 2a}\,; \quad \text{worin } a = 2c\sigma\lambda\delta;\ b = \delta_0 + \varepsilon\delta.$$

$$(2)\quad \operatorname{tg} 4\pi\frac{l}{\lambda} = \frac{2b}{a^2 + b^2 - 1}\,;$$

oder

$$(2a)\quad b = \operatorname{ctg} 4\pi\frac{l}{\lambda} + \sqrt{\operatorname{ctg}^2 4\pi\frac{l}{\lambda} - a^2 + 1}\,;$$

[1]) P. Drude, siehe Fußnote 1 auf S. 198.

hieraus folgt

$$(3)\quad a = \frac{1-\varrho^2}{1+\varrho^2-2\varrho\cos 4\pi\frac{l}{\lambda}}; \qquad (4)\quad b = \frac{2\varrho\cdot\sin 4\pi\frac{l}{\lambda}}{1+\varrho^2-2\varrho\cdot\cos 4\pi\frac{l}{\lambda}}.$$

Es bedeuten: ϱ^2 das Reflexionsvermögen des Meßkondensators, l die Einstellung im Drudeschen Sinne, σ die elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit, λ die Wellenlänge in Zentimeter, δ und δ_0 die Konstanten des

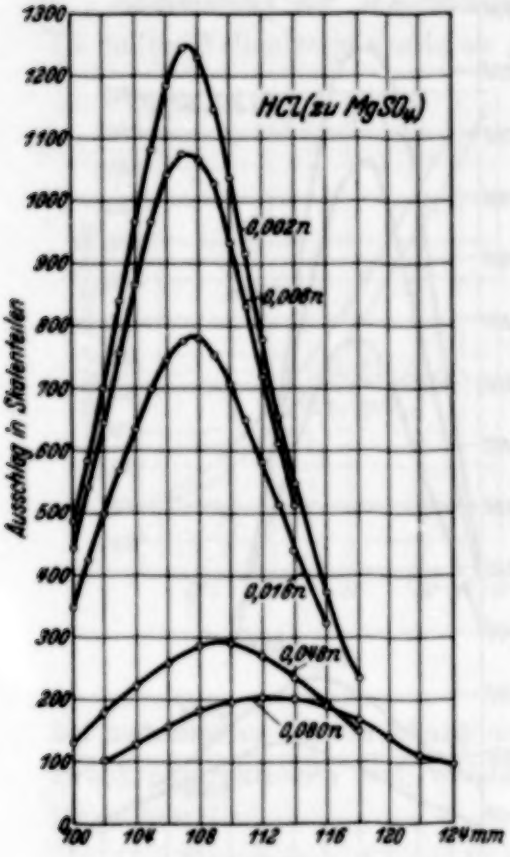


Fig. 2a.

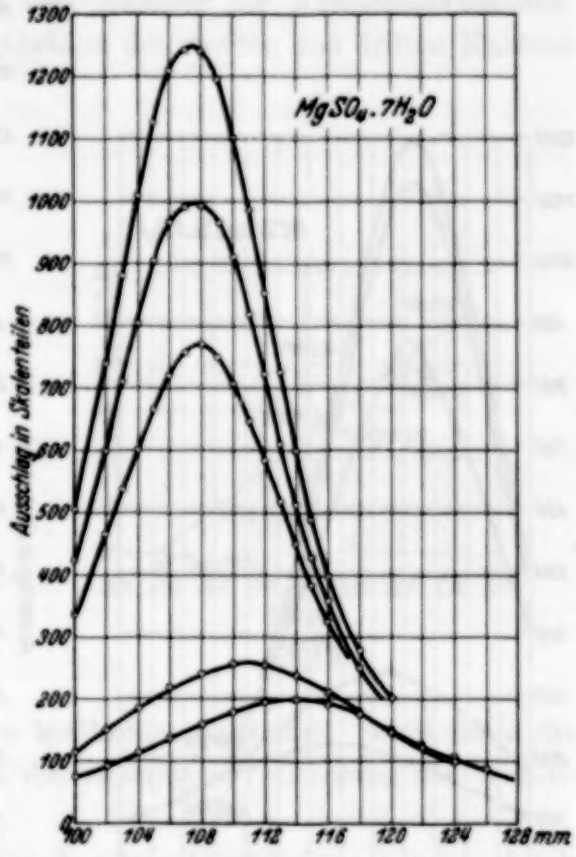


Fig. 2b.

Flüssigkeitskondensators, $c = 3\cdot 10^{10}$ cm $\cdot$ sec^{-1}; ε = DK. Zur Ermittlung der Leitfähigkeit ist die Kenntnis der Hochfrequenzleitfähigkeit einer Eichsubstanz notwendig. Da bisher noch nirgends eine Änderung der Leitfähigkeit von HCl mit der Frequenz festgestellt werden konnte und auch theoretisch innerhalb der Meßgenauigkeit dieser Apparatur nicht zu erwarten ist, wurde die bekannte niederfrequente Leitfähigkeit von HCl der bei Hochfrequenz gleichgesetzt.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit wurde in folgender Weise ausgeführt:

Es wird der Flüssigkeitskondensator mit dem zu untersuchenden Elektrolyten bekannter Konzentration gefüllt und die Resonanzkurve aufgenommen. Hierauf wird die Flüssigkeit durch eine HCl-Lösung bekannter niederfrequenter Leitfähigkeit ersetzt, die in Vorversuchen eine Resonanzkurve fast gleicher Scheitelhöhe ergab. Nachdem für eine Anzahl verschiedener Verdünnungen die Resonanzkurven festgestellt sind (Fig. 2a bis d), wird das Reflexionsvermögen nach (1) der Salzsäurelösungen aus der

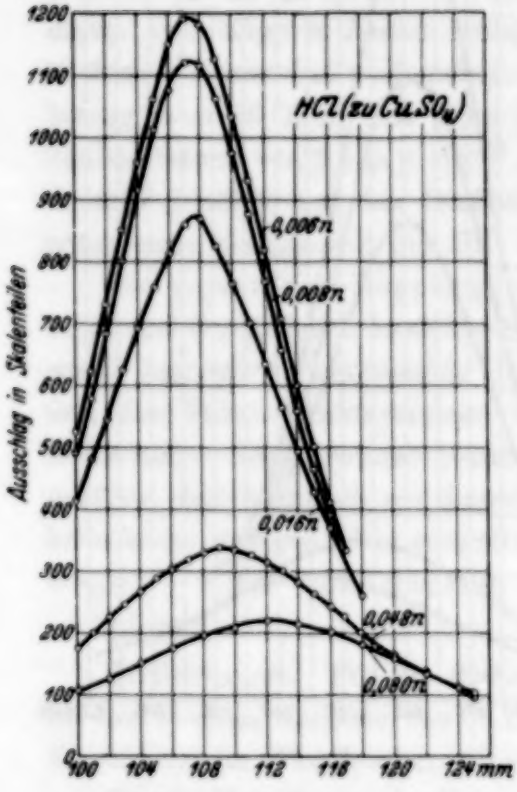


Fig. 2c.

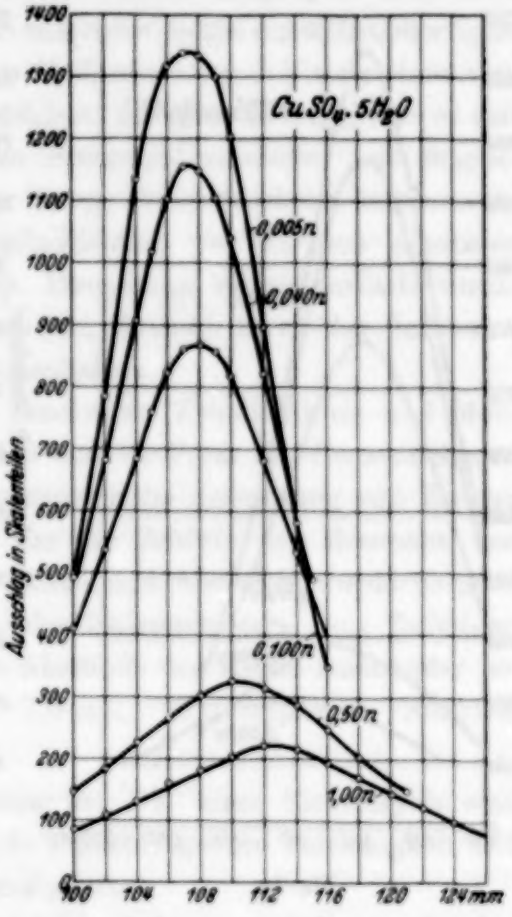


Fig. 2d.

bekannten niederfrequenten Leitfähigkeit und der erhaltenen Scheitellage nach (2a) berechnet und in Abhängigkeit von der Scheitelhöhe graphisch aufgetragen (Fig. 3). Das Reflexionsvermögen des betreffenden Elektrolyten wird nunmehr durch graphische Interpolation aus der HCl-Kurve gewonnen, indem die Höhe der Resonanzkurve als Maß für die Größe von ϱ^2 benutzt wird. Hiermit sind ϱ^2 und l der zu untersuchenden Substanz bekannt, so daß sich die DK. und ihre hochfrequente Leitfähigkeit aus

(3) und (4) berechnen lassen. Auf diese Weise können die Änderungen der Dielektrizitätskonstante und der Leitfähigkeit gleichzeitig bestimmt werden. In Fig. 3 sind zwei verschiedene Kurven für den Zusammenhang zwischen ϱ^2 und Ausschlag angegeben. Daß sie nicht zusammenfallen, erklärt sich daraus, daß an verschiedenen Tagen die Ausschläge nicht vollkommen gleich waren. Es wurden deshalb stets der zu untersuchende Elektrolyt und die Vergleichs-HCl-Lösung kurz hintereinander untersucht.

Bestimmung der Wellenlänge und Eichung der Kondensatorkölbchen. Die halbe Wellenlänge wurde als Abstand des zweiten und dritten Knotens

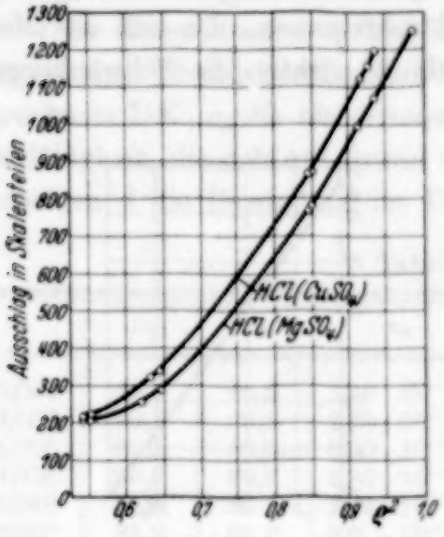


Fig. 3.

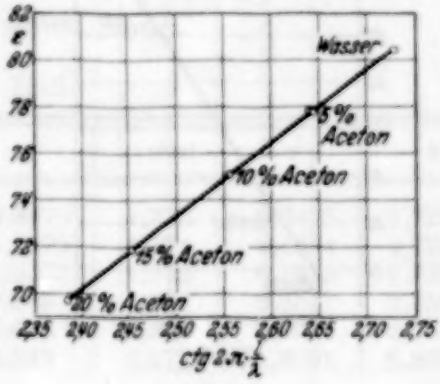


Fig. 4.

bei metallischer Überbrückung des Meßkreises bestimmt. Somit fielen die Brückenkorrektionen fort, welche die scheinbare Verkürzung der Wellenlänge betreffen.

Die Konstanten δ und δ_0 des Kondensatorkölbchens wurden durch Wasser-Acetongemische ermittelt. Die benutzten DK.-Werte für die Eichsubstanzen wurden aus den Drudeschen Messungen interpoliert und ergaben Linearität der ctg 2π (l/λ)-Werte in Abhängigkeit von der DK. (Fig. 4). Zur Kontrolle für die Konstanten wurde die Bestimmung der δ- und δ_0-Werte mit bekannten Eichsubstanzen wiederholt. Hierzu dienten Wasser, Aceton und Anilin, deren Dielektrizitätskonstanten zu 80,5, 20,7 und 7,14 angenommen wurden. Die Kurve dieser ctg 2π (l/λ)-Werte ergab ebenfalls eine Gerade in Abhängigkeit von der DK. (Fig. 5). Somit wurde hierdurch gleichzeitig die Mischungsregel von Drude[1]) bestätigt (Fig. 6). Die für

[1]) L. Silberstein, Wied. Ann. **56**, 661, 1895.

die Eichung benutzten Aceton-Wassergemische hatten folgende Dielektrizitätskonstanten, die auf Grund der Mischungsregel berechnet waren:

Wasser: 80,5; 5 g Aceton + 95 g Wasser: 77,8; 10 g Aceton + 90 g Wasser: 75,2; 15 g Aceton + 85 g Wasser: 72,4; 20 g Aceton + 80 g Wasser: 69,7. Die δ- und δ_0-Werte wurden aus den Einstellungen der Eichsubstanzen gegen die von Wasser berechnet. Es ergaben sich folgende Werte für die Konstanten:

$$\delta = 0{,}03178; \quad \delta_0 = 0{,}1702.$$

Fehlerquellen. Die wichtigsten Fehlerquellen bestanden in Temperatureinflüssen und Schwankungen des Senderohrstromes. Da sich das Meßkölbchen frei schwebend im Raume befand, wirkten die Schwankungen

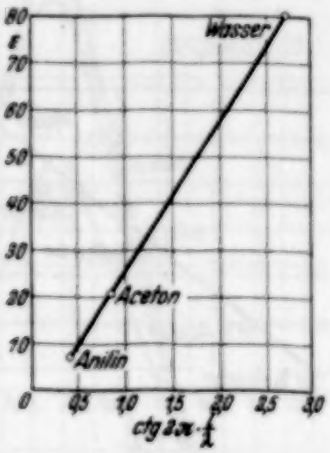


Fig. 5.

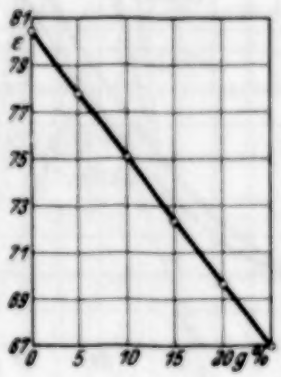


Fig. 6.

der Raumtemperatur direkt auf den Elektrolyten. Dieser Einfluß wurde dadurch vermindert, daß sie durch Heizung und Lüftung einigermaßen gleichmäßig auf 18° gehalten wurde. Jedoch muß bemerkt werden, daß der zu untersuchende Elektrolyt und die zu vergleichende Salzsäurelösung stets die gleiche Temperatur besaßen.

Um den Röhrensender möglichst konstant zu halten, wurden sämtliche Spannungen Akkumulatoren entnommen und dauernd kontrolliert. Vor jeder Meßreihe wurde er während mindestens 30 Minuten auf Konstanz geprüft.

Eine Änderung der Temperatur der Elektrolyte durch den Hochfrequenzstrom war innerhalb $\pm$ 0,1° nicht festzustellen, wobei die Beobachtungsdauer etwa 15 Minuten betrug.

Messungen. Die Messungen an wässerigen Elektrolyten erstreckten sich auf HCl-, $MgSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen. Die Leitfähigkeit der ver-

schiedenen Konzentrationen von HCl wurden den *Critical Tables*[1]) entnommen. Die DK. und die Hochfrequenzleitfähigkeit wurden auf Grund der Messungen nach (4) und (3) berechnet. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 18° C ausgeführt; die Äquivalentkonzentration der Mg- und Cu-Lösungen wurde von 0,005 bis 1,00 normal gesteigert, wobei die Leitfähigkeit auf $\sigma' = 0{,}0289\,\Omega^{-1}$ cm anstieg. Aus der Fig. 2 erkennt man die außerordentlich gute Symmetrie der Kurven. Ferner machen sich besonders bei großen Konzentrationen die Verschiebungen der Resonanzstellen einwandfrei bemerkbar. In den nun folgenden Tabellen sind die wichtigsten Meßergebnisse zusammengestellt, wobei bedeuten:

c die Konzentration in Mol/Liter, D_1 die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie berechnete DK., D_2 die nach den Drudeschen Formeln berechnete DK., σ_0 die niederfrequente Leitfähigkeit, σ_ω die hochfrequente Leitfähigkeit, die sich auf Grund der Formel (3) ergibt, ϱ^2 das Reflexionsvermögen, l die Einstellung im Drudeschen Sinne.

Tabelle 1. HCl.

c	D_1	D_2	σ_0	ϱ^2	l (cm)	a	b
0,002	80,5	80,5	$7{,}50 \cdot 10^{-13}$	0,9870	1,778	0,0455	2,7284
0,006	80,5	80,5	$2{,}25 \cdot 10^{-12}$	0,9375	1,774	0,1364	2,7284
0,008	80,5	80,5	$3{,}00 \cdot 10^{-12}$	0,9177	1,772	0,1819	2,7285
0,016	80,6	80,8	$5{,}80 \cdot 10^{-12}$	0,849	1,748	0,3517	2,7394
0,048	81,0	81,4	$1{,}74 \cdot 10^{-11}$	0,643	1,570	1,0551	2,7580
0,080	81,2	83,2	$3{,}0 \cdot 10^{-11}$	0,542	1,272	1,8191	2,8092

Tabelle 2. $MgSO_4$.

c	D_1	D_2	σ_0	σ_ω	ϱ^2	l (cm)	a	b
0,005	80,5	80,5	$4{,}20 \cdot 10^{-13}$	—	—	1,788	—	—
0,010	80,6	81,0	$7{,}60 \cdot 10^{-13}$	$7{,}90 \cdot 10^{-13}$	0,978	1,768	0,0479	2,7444
0,050	81,4	81,4	$2{,}82 \cdot 10^{-12}$	$3{,}16 \cdot 10^{-12}$	0,915	1,753	0,1730	2,7575
0,100	83,0	82,1	$5{,}00 \cdot 10^{-12}$	$6{,}13 \cdot 10^{-12}$	0,845	1,722	0,3722	2,7781
0,50	93,9	86,4	$1{,}74 \cdot 10^{-11}$	$2{,}19 \cdot 10^{-11}$	0,618	1,42	1,3320	2,9162
1,00	101,3	89,7	$2{,}90 \cdot 10^{-11}$	$3{,}50 \cdot 10^{-11}$	0,550	1,13	2,1226	3,0212

Tabelle 3. $CuSO_4$.

c	D_1	D_2	σ_0	σ_ω	ϱ^2	l (cm)	a	b
0,005	80,5	80,5	$4{,}05 \cdot 10^{-13}$	—	—	1,778	—	—
0,040	81,0	81,1	$2{,}35 \cdot 10^{-12}$	$2{,}63 \cdot 10^{-12}$	0,928	1,762	0,1595	2,7476
0,100	83,0	82,1	$4{,}35 \cdot 10^{-12}$	$6{,}13 \cdot 10^{-12}$	0,845	1,723	0,3721	2,7784
0,50	93,9	85,7	$1{,}52 \cdot 10^{-11}$	$2{,}03 \cdot 10^{-11}$	0,631	1,46	1,2309	2,8937
1,00	101,3	89,2	$2{,}55 \cdot 10^{-11}$	$3{,}40 \cdot 10^{-11}$	0,552	1,15	2,0640	3,0059

[1]) Critical Tables **6**, 242, 1929.

Die Tabellen geben für jede untersuchte Konzentration die nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie[1]) und die nach der benutzten experimentellen Methode gefundenen Werte für die DK. an. Fig. 7 zeigt den Verlauf der DK. in Abhängigkeit von der hochfrequenten Leitfähigkeit. Es hat den Anschein, als ob eine lineare Abhängigkeit der DK. von σ_ω bestände. Jedenfalls zeigt sich deutlich, daß die von Fürth[2]) und anderen Autoren[3]), insbesondere seinen Schülern Pechhold[4]), Milicka und Slama[5]), mit Niederfrequenz beobachteten Minima und die von Fürth[6]) vorausgesagten Verschiebungen bei kleinen Wellenlängen für $\lambda = 31{,}8$ cm nicht zutreffen. Ferner konnte für das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet eine Abnahme der DK. nicht gefunden werden, trotzdem gerade dieser Punkt besonders sorgfältig geprüft wurde. Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit der DK. von der Wurzel aus der Konzentration und gibt sie gemäß der Debye-Falkenhagenschen Theorie wieder. Die Gerade hierin stellt das sogenannte Wurzelgesetz[7]) der DK. bei der Frequenz $\omega = 0$ dar. Innerhalb der Fehlergrenzen könnte man eine Übereinstimmung bis zur Konzentration von 0,05 normal finden. Vor einiger Zeit hat M. Wien[8]) mit Hilfe der Barretter-Methode[9]) ebenfalls

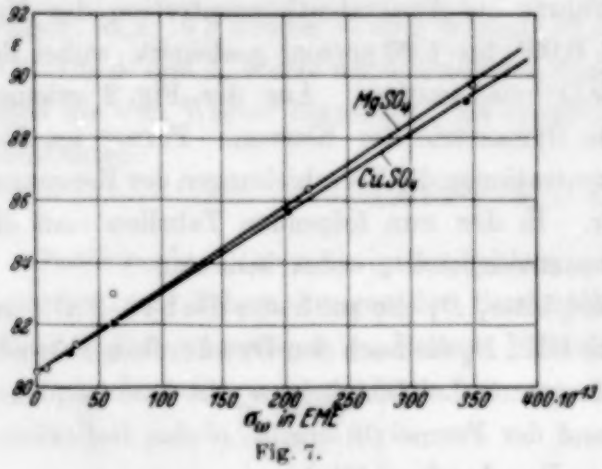


Fig. 7.

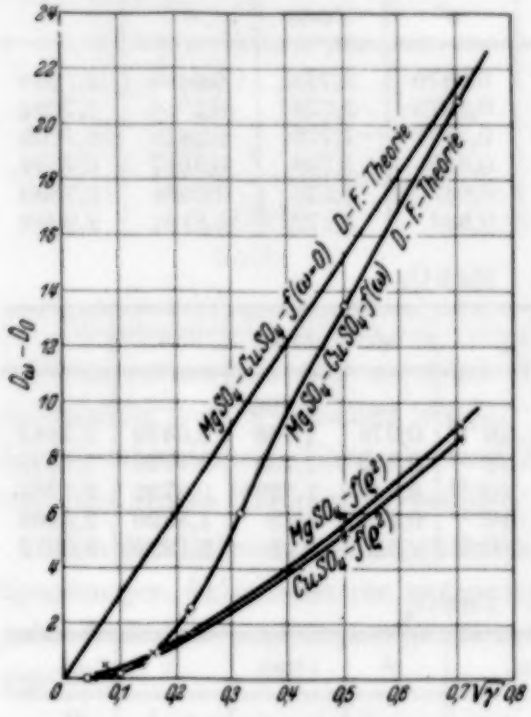


Fig. 8.

[1]) P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29**, 401, 1928. — [2]) R. Fürth, ebenda **25**, 676, 1924. — [3]) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **9**, 537, 1931. — [4]) R. Pechhold, ebenda **83**, 427, 1927. — [5]) O. Milicka u. A. Slama, ebenda **8**, 663, 1931. — [6]) R. Fürth, Phys. ZS. **32**, 184, 1931. — [7]) H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, ebenda **33**, 218, 1932. — [8]) M. Wien, Ann. d. Phys. **11**, 429, 1931. — [9]) O. Neese, ebenda **8**, 929, 1931.

wässerige Elektrolyte untersucht, dabei aber eine grundsätzliche Übereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie gefunden. Im einzelnen jedoch sind auch bei M. Wien Abweichungen von den theoretischen Werten in dem Sinne vorhanden, daß bei den benutzten Wellenlängen $\lambda = 10$ bis 40 m die gefundenen DK.-Werte bei Konzentrationen von 0,001 bis 0,053 normal wesentlich unter der erwarteten Kurve liegen.

Die Kurven ergeben, daß für die bisher noch nicht experimentell untersuchten Konzentrationen von $c > 0{,}05$ normal zwar ein Ansteigen,

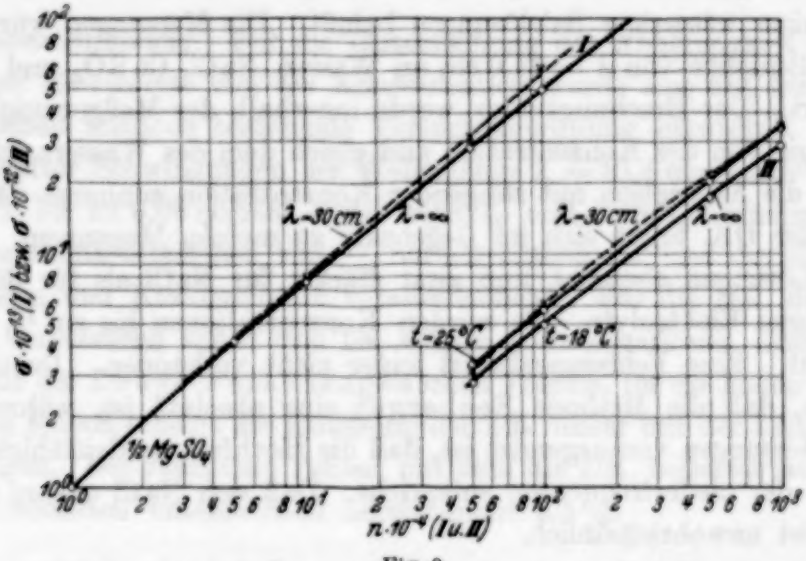


Fig. 9.

sonst aber bedeutende Abweichungen von der Debye-Falkenhagenschen Theorie vorhanden sind, welche nicht in die Größenordnung der Meßfehler fallen. Zu bemerken ist, daß die Gültigkeit der Theorie für die DK. auf Elektrolyte kleiner Konzentrationen beschränkt ist.

Fig. 9 stellt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration dar. Für $MgSO_4$ sind die Werte für 18^0 und 25^0 bei Niederfrequenz und die bei $\lambda = 31{,}8$ cm gefundenen Daten aufgetragen. Die Erhöhung der Leitfähigkeit ist recht beträchtlich. Für diese hohen Konzentrationen ist bisher noch keine Theorie entwickelt worden, so daß ein Vergleich mit vorhandenem Zahlenmaterial leider nicht möglich ist. Die Debye-Falkenhagensche Theorie ist bezüglich der Leitfähigkeit nur für kleine Konzentrationen gültig, wo nach der oben angegebenen experimentellen Methode diese Frage wegen der Kleinheit des Effektes nicht untersucht werden konnte. Die erheblichen Abweichungen der DK. mit zunehmender Konzentration von den theoretischen Werten können wohl auf ver-

schiedene Weise gedeutet werden. Als wichtigstes gilt, daß die Debye-Falkenhagensche Theorie überhaupt nur für verdünnte Lösungen aufgestellt ist und daher die Abweichungen bei größeren Konzentrationen durchaus denkbar sind. Ferner dürfte auch die nicht vollständige Dissoziation bei mehrwertigen Elektrolyten stärker in Erscheinung treten. Inwieweit für starke Verdünnungen eine Anfangsrelaxationszeit und für stärkere Konzentrationen eine Endrelaxationszeit gilt, wie dieses M. Wien vermutet, konnte befriedigend nicht geklärt werden.

In letzter Zeit ist nun eine Arbeit von M. Seeberger[1]) erschienen, die sich mit der Bestimmung des Brechungsindex und des Absorptionsindex einiger wässeriger Salzlösungen befaßt. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 14{,}0$ cm an Wasser, NaCl, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ ausgeführt. Der Brechungsindex wurde innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von der Konzentration und gleich dem des Wassers gefunden, während die Absorption mit steigender Konzentration zunimmt. Für den Verlauf der DK. ergab sich im Gegensatz zu meinen Messungen, daß sie für alle Lösungen *abnimmt*, und zwar stärker für NaCl als für die zweizweiwertigen Elektrolyte. Es wurden Konzentrationen bis zu $^1/_1$ normal untersucht. Eine Fehlerangabe ist leider nicht vorhanden. Dazu ist zu bemerken, daß die Methode Seeberger eine absolute ist, während bei meinen Messungen vorausgesetzt ist, daß die Hochfrequenzleitfähigkeit der Salzsäure der niederfrequenten entspricht. Daß sich NaCl anders verhält als HCl ist unwahrscheinlich.

Um nun Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob die beiden verschiedenen Resultate doch vereinbar sind, wurde bei der Seeberger-Methode für $^1/_1$ normal $CuSO_4$ n und $\varkappa$ entnommen, daraus ε und ϱ^2 berechnet, und mit diesen Zahlen die Einstellung l berechnet, die in meiner Apparatur mit den Lösungen obiger Konstanten erhalten werden müßte[2]). Es ergab sich $l = 1{,}53$ gegen $l = 1{,}15$ cm bei mir, ein Ergebnis, das weit außerhalb der Versuchsfehler liegt.

Bei den Seebergerschen Messungen können Fehlerquellen darin liegen, daß der Abstand des ersten Minimums nicht genau $\frac{1}{4}\lambda$ zu sein braucht, wenn die Flüssigkeitsfront nicht genau im ersten Knoten liegt, und speziell bei höheren Konzentrationen nur dieses erste Minimum beobachtet wurde. Auf diese Fehlerquelle hat Drude[3]) bereits ausführlich hingewiesen.

---

[1]) M. Seeberger, Ann. d. Phys. **16**, 77, 1933. — [2]) *Anmerkung*: Die von M. Seeberger gegebene Formel [Ann. d. Phys. **16**, 87, 1933 (Anmerkung)] stellt nur eine grobe Annäherung dar; ferner muß es statt $\cos 2\pi \cdot \frac{d}{\lambda}$ heißen: $\cos 4\pi \cdot \frac{d}{\lambda}$. — [3]) P. Drude, Ann. d. Phys. **60**, 1, 1897.

Vor allem kommt dazu eine weitere Fehlerquelle prinzipieller Natur, auf die Drude[1]) ebenfalls hingewiesen hat. Seeberger vernachlässigt nämlich die Abweichungen der Phasendifferenz an der reflektierenden Platte von π, die durch die Absorption der Lösung bedingt ist. Bei Drude wird diese Korrektur fast kompensiert durch die sogenannte Brückenverschiebung, die bei Seeberger nicht in Frage kommt, da er in der Flüssigkeit kein Paralleldrahtsystem verwendet. Berücksichtigt man bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse von Seeberger diese Phasendifferenz, so bekommt man nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ recht gute Übereinstimmung mit meinen Messungen.

Zusammenfassung. Für die Untersuchung der Abhängigkeit der DK. wässeriger Elektrolyte von der Konzentration wurde eine auf der zweiten Drudeschen Methode basierende Versuchsanordnung entwickelt. Mittels ungedämpfter Schwingungen der Wellenlänge $\lambda = 31{,}8$ cm wurde die DK. von HCl- bis zu 0,08 normal, sowie $MgSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen bis zu Äquivalentkonzentrationen von $^1/_1$ normal untersucht und die Ergebnisse in Tabellen und Kurvenbildern veranschaulicht. Für die DK. der untersuchten Substanzen ergibt sich bei kleinen Konzentrationen Übereinstimmung mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie, für die hohen Konzentrationen jedoch scheint die Erhöhung der DK. linear mit der Leitfähigkeit anzusteigen. Der maximale Fehler, mit dem die DK. behaftet ist, beträgt bei der höchsten untersuchten Leitfähigkeit 2,5%.

Die vorstehende Arbeit wurde im Seminar für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Für die Anregung zu derselben und für das fördernde Interesse in ihrem ganzen Verlauf möchte ich Herrn Prof. Dr. O. von Baeyer meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

---

[1]) P. Drude, Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss. **40**, 138, 1897 [Formel (160)].

Über die magnetischen Momente der Atomkerne.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **H. Kallmann** in Berlin-Charlottenburg und **H. Schüler** in Potsdam.

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Es wird über einen Versuch berichtet, die magnetischen Momente derjenigen Atomkerne, die aus α-Teilchen, einer geraden Zahl von Neutronen und einer ungeraden Zahl von Protonen bestehen, zu berechnen. Setzt man das mechanische Moment dieser Kerne aus drei Vektoren, dem Umlauf und dem Spin des Protons und einem neuen Vektor r, der dem Rumpf des Atomkernes zugeordnet wird, zusammen, so kann man die bisher bekannten experimentellen magnetischen Momente leidlich gut wiedergeben.

Im letzten Heft des Phys. Rev. hat Landé[1]) in einer interessanten Notiz versucht, die magnetischen Momente derjenigen Atomkerne zu berechnen, die aus einer ungeraden Anzahl von Protonen und einer geraden Anzahl von Neutronen bestehen. Er setzt dazu das mechanische Moment der Kerne aus dem Umlauf l_p und dem Spin s_p eines Protons zusammen und nimmt für den g-Faktor von l_p den Wert 1 und für g_{s_p} den Wert 4. Diese Notiz veranlaßt uns, weitergehende Überlegungen, die wir schon vor längerer Zeit über die magnetischen Momente der gleichen Kerne angestellt haben, zu veröffentlichen.

Nach dem Landéschen Schema gibt es für einen Atomkern mit dem mechanischen Moment I höchstens zwei voneinander verschiedene magnetische Momente. Das experimentelle Ergebnis zeigt aber, daß für $I = {}^3/_2$ z. B. nicht weniger als vier verschiedene Werte existieren. Um dies zu verstehen, muß man dieses Schema erweitern, was man in zweierlei Weise tun kann. Entweder man verzichtet überhaupt darauf, das magnetische Moment der Kerne durch einige wenige Vektoren mit für alle Elemente konstanten g-Faktoren zu beschreiben, oder man rechnet zwar noch mit konstanten g-Faktoren, fügt aber zu den oben erwähnten Vektoren l_p und s_p noch einen dritten Vektor r hinzu. Wir wollen hier über einen Versuch der letzten Art berichten.

Es sei also das mechanische Moment I der Kerne aus den Vektoren l_p, s_p und r zusammengesetzt. Die Bedeutung der ersten beiden Vektoren ist schon oben erwähnt, den dritten Vektor r kann man dem Rumpf der von uns betrachteten Atomkerne zuordnen. (Diese Rümpfe bestehen aus α-Teilchen, aus einer geraden Anzahl von Protonen und Neutronen; bei

[1]) A. Landé, Phys. Rev. **44**, 1028, 1933.

solchen Kernen hat man bisher keine magnetischen Momente gefunden, ob sie auch keine mechanischen Momente haben, weiß man nicht.)

Es sei nun I in folgender Weise aus l_P, s_P und r zusammengesetzt: wir koppeln zuerst l_P und s_P zu einem Vektor j_P zusammen und dann r und j_P zu I. Das magnetische Moment μ berechnen wir nach der Landéschen Formel zu:

$$\mu = \mu_0 \cdot \frac{m}{2}\left[(g_{j_P} + g_r) + \frac{(g_{j_P} - g_r)\cdot\{j_P\cdot(j_P+1) - r(r+1)\}}{I(I+1)}\right]. \quad (1)$$

m ist gleich I, g_{j_P} ist der g-Faktor des Vektors j_P. Er berechnet sich aus g_{s_P} und g_{l_P} in der von Landé angegebenen Weise; es gibt also für jedes j_P zwei verschiedene g_{j_P}, je nachdem wie s_P und l_P sich koppeln (ob parallel oder antiparallel); wir setzen für g_{l_P} den Wert 1 und behalten uns eine Festlegung des Wertes für g_{s_P} noch vor. g_r ist der g-Faktor des Vektors r. Wir machen die einfachste Annahme und setzen ihn, weil er den Atomrumpf oder die Neutronen dieses Rumpfes repräsentiert, gleich Null oder jedenfalls sehr klein. Auch die Annahme, daß man zuerst l_P mit s_P zu j_P und dann j_P mit r zu I zusammenkoppelt, ist nur der nächstliegende Ansatz, der durch unsere Wahl der g-Faktoren bedingt ist. Durch das Hinzufügen eines neuen Vektors wird naturgemäß die Zahl der für ein bestimmtes I möglichen μ-Werte sehr erhöht, z. B. gibt es für $I = {}^1/_2\ 4\,(n+1)$ Werte, wo n der größte Wert ist, den man für l_P zuläßt. Für $I > {}^1/_2$ gibt es noch viel mehr Werte. Man kann aber die Zahl der möglichen μ-Werte durch folgende Forderung erheblich einschränken: Gilt nämlich für die Wechselwirkung zwischen r und j_P ein cos-Gesetz, so sind die Zustände minimaler Energie die mit den Werten

$$I = |j_P + r| \quad \text{oder} \quad |j_P - r|, \quad (2)$$

nicht die dazwischenliegenden. Läßt man nur die genannten Zustände zu und berücksichtigt noch, daß negative Zustände nach dem experimentellen Befund bei den von uns betrachteten Kernen nicht vorkommen[1]), so hat man für jeden I-Wert $2\,(n+1)$ mögliche μ-Werte. Da aber nur kleine n-Werte überhaupt in Frage kommen, ist die Zahl der zur Verfügung stehenden μ-Werte nicht sehr groß.

Beim Vergleich dieser Werte mit den Experimenten muß man bedenken, daß die sogenannten experimentellen Werte erst durch eine noch relativ ungenaue Umrechnung aus den eigentlichen Experimenten ge-

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 674, 1933.

wonnen sind; sie sind daher nicht sehr genau. Genauer sind hingegen die Verhältnisse der magnetischen Momente einiger Isotopen zueinander bestimmt, so daß man an diesen Verhältnissen die Theorie besser prüfen kann. Um nun unsere Werte mit den experimentellen zu vergleichen, sind wir von einem g_{s_P}-Wert ausgegangen, der in der Nähe des Sternschen ($g_{s_P} = 5$) liegt. Will man mit einer solchen Annahme und $g_r \sim 0$ den μ-Wert von Tl erklären, so sieht man, daß der Sternsche Wert zu hoch liegt. Will man weiter auch das Verhältnis der μ-Werte der beiden Ga-Isotope deuten, so sieht man, daß der Wert $g_{s_P} = 5$ eher zu klein ist. Man kann aber beide Werte richtig darstellen, wenn man $g_{s_P} = 4$ setzt und g_r nicht exakt gleich Null, sondern etwa gleich 0,2 annimmt. Mit diesen Werten für g_{s_P} und g_r haben wir nun nach (1) die μ-Werte berechnet und nachgesehen, ob sich durch die errechneten Werte die experimentellen Werte darstellen lassen. Diejenigen Werte, die unter Berücksichtigung von (2) am besten mit den experimentellen übereinstimmen, haben wir in der Tabelle eingetragen. In den ersten Kolonnen stehen die Werte von I, l_P und r, in den beiden letzten die theoretischen und experimentellen μ-Werte in Einheiten von Bohrschen Protonenmagnetonen.

Tabelle 1.

Element	I	l_P	r	$\mu_{\text{theor.}}$	$\mu_{\text{beob.}}$ [1]
H^1	$^1/_2$	0	0	—	2,5
Li^7	$^3/_2$	1	0	3,0	3,29
Na^{23}	$^3/_2$	0	1	2,2	2,14
Al^{27}	$^1/_2$	0	0	2,0	1,93
K^{39}	—	—	—	—	$< 0{,}6$
Cu^{63}	$^3/_2$	1	0	3,0	2,74
Cu^{65}	$^3/_2$	1	0	3,0	2,74
Ga^{69}	$^3/_2$	0	1	2,2	2,14
Ga^{71}	$^3/_2$	1	0	3,0	2,74
As^{75}	$^3/_2$	3	1	1,08	0,90
Rb^{85}	$^5/_2$	3	0	1,43	1,49
Rb^{87}	$^3/_2$	1	0	3,0	3,06
In^{115}	$^9/_2$	3	1	5,2	5,25
Sb^{121}	$^5/_2$	1	1	3,2	2,70
Sb^{123}	$^7/_2$	0	3	2,6	2,10
Cs^{133}	$^7/_2$	1	2	3,4	2,91
Au^{197}	$^3/_2$	1	1	0,2	0,23
$Tl^{203.\ 205}$	$^1/_2$	1	1	1,59	1,47
Bi^{209}	$^9/_2$	1	3	3,6	3,60
oder	$^9/_2$	5	0	3,7	3,60

[1]) Die in der Tabelle angegebenen Werte $\mu_{\text{beob.}}$ werden demnächst von einem der Verfasser (H. Sch.) in einer besonderen Arbeit diskutiert werden.

Wie man aus der Tabelle sieht, lassen sich die Verhältnisse der magnetischen Momente der Isotopen von Ga, Rb und Sb wiedergeben und auch die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Absolutwerte ist in manchen Fällen ganz gut. Bei As und Sb ist die Übereinstimmung schlechter. Aus der Tabelle geht weiter hervor, daß Übereinstimmung nur zu erzielen ist, wenn man sowohl für die (l_p, s_p)- wie für die (j_p, r)-Kopplung Parallel- und Antiparallelstellung der Vektoren zuläßt, letztere kommt seltener vor. Schließlich ist noch zu bemerken, daß der zur Erklärung neu eingeführte Vektor r niemals besonders große Wert hat, er ist immer kleiner als I. In den meisten Fällen ist er 0 oder 1 bis auf Sb^{123} ($I = {}^7/_2$) und Bi ($I = {}^9/_2$), wo er 3, und bis auf Cs ($I = {}^7/_2$), wo $r = 2$ ist.

Wir wollen betonen, daß wir die voraufgegangene Darlegung nur als einen ersten Versuch ansehen, in der Frage der Kernmomente weiterzukommen. Inwieweit die verwendete Methode, inwieweit die benutzten speziellen Annahmen zutreffen, können erst weitere Untersuchungen zeigen. Wenn man unser Schema ansieht, so hat man den Eindruck, daß gewisse allgemeine Züge durch den Dreivektorenansatz richtig wiedergegeben werden, daß aber die feineren Züge, die mit der Größe von g_r zusammenhängen, noch unsicher sind. Dies könnte dadurch zu erklären sein, daß die Annahme g_r gleich konstant für verschiedene r-Werte zweifelhaft ist; denn wenn r ein zusammengesetzter Vektor ist, sollte g_r von Element zu Element variieren und auch bei gleichem r wären verschiedene g-Werte möglich. Die Tatsache, daß keine negativen μ-Werte bei den hier untersuchten Elementen mit ungerader Protonenzahl vorkommen, besagt in diesem Schema wegen $g_r \sim 0$, daß l_p-Werte, die größer als I sind, gar nicht oder nur sehr selten vorkommen.

Charlottenburg und *Potsdam*, Observatorium, Januar 1934.

Über das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes.

Von **W. Weizel** in Karlsruhe.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Das Modell des Wassermoleküls wird in drei sukzessiven Näherungen diskutiert. Das Dipolmoment ändert sich erheblich nur bei Schwingungen senkrecht zur Symmetrieachse, in erster Näherung dagegen nicht bei Schwingungen parallel zu ihr. Hieraus erklärt sich das Fehlen der bisher nicht gefundenen Banden, wenn man alle Symmetrieeigenschaften richtig beachtet.

Die Eigenschaften dreiatomiger Moleküle vom Typ des Wassers sind von Kramers und Ittmann[1]), Klein[2]), Dennison[3]) u. a. theoretisch untersucht worden. Mecke und seine Mitarbeiter[4]) haben diese theoretischen Gesetzmäßigkeiten auf das ultrarote Absorptionsspektrum angewandt und die Einordnung der Linien in Zweige und Banden weitgehend durchgeführt. In Meckes Analyse hinterbleiben aber noch einige ungelöste Fragen, insbesondere konnte er nicht alle Schwingungsübergänge beobachten, die er theoretisch erwartete. Ich möchte hier beweisen, daß genau die Schwingungsübergänge beobachtet sind, die sich bei konsequenter wellenmechanischer Überlegung ergeben, wenn man die Symmetrieeigenschaften richtig berücksichtigt.

Eine ganz grobe Näherung eines Modells für das Wassermolekül sei folgende (nullte Näherung): In den Ecken eines gleichschenkligen Dreiecks mit dem Scheitelwinkel von 105^0 befinden sich die Atomkerne H, H und O, letzteres an der Spitze. Das Verhalten der Elektronenwolke möge in dieser Näherung dadurch ausreichend beschrieben sein, daß O mit der Ladung -2ε, jedes H mit der Ladung $+\varepsilon$ versehen wird. ε braucht natürlich nicht die Elementarladung zu sein. Auch wenn die Kerne bewegt werden, soll die Elektronenwolke noch immer ausreichend durch diese Ladungen -2ε und $+\varepsilon$, $+\varepsilon$ beschrieben werden. Wir führen jetzt in der bekannten Weise Normalkoordinaten ein, die wir in Anlehnung an Mecke mit π, σ und δ bezeichnen. In grober Näherung können diese Normalkoordinaten wohl durch die ebenfalls bekannte Figur versinnbildlicht werden. Legen wir außerdem noch ein Koordinatenkreuz xy so in

---

[1]) H. A. Kramers u. G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1929; **60**, 663, 1930. — [2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929. — [3]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931. — [4]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **81**, 313, 1933; W. Baumann u. R. Mecke, ebenda **81**, 445, 1933; K. Freudenberg u. R. Mecke, ebenda **81**, 465, 1933.

die Ebene der drei Atome, daß die positive x-Achse parallel zur Verbindungslinie der H-Atome auf das Atom H_1 hin zeigt, so erhalten wir für das Dipolmoment in Vektorform[1])

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{i}\,\alpha \cdot 4\,\varepsilon\,\sigma \sin\frac{\gamma}{2} + \mathfrak{j}\,4\,\varepsilon\left(r + \pi\cos\frac{\gamma}{2} + \delta\sin\frac{\gamma}{2}\right).$$

Hierin bedeutet α eine Größe vom Betrag 1, die bei der Vertauschung der beiden H-Atome das Vorzeichen wechselt ebenso wie die Koordinate. Das Dipolmoment kann sich ja bei der Vertauschung zweier gleicher Teilchen nicht ändern. Bestimmt man jetzt in der gewohnten Weise die Eigenwerte und -funktionen dieses Modells, so erhält man $\psi = \psi(\sigma) \cdot \psi(\pi)\,\psi(\delta) \cdot \psi(\mathrm{rot})$. Wegen der Orthogonalität der Schwingungseigenfunktionen spielt das konstante Moment nur für die reinen Rotationsbanden eine Rolle. Im übrigen ergeben sich, solange die Schwingung in den Normalkoordinaten separierbar ist und solange die Normalschwingungen selbst harmonisch sind, nur die drei Grundfrequenzen ν_σ, ν_π und ν_δ, mit einem Intensitätsverhältnis

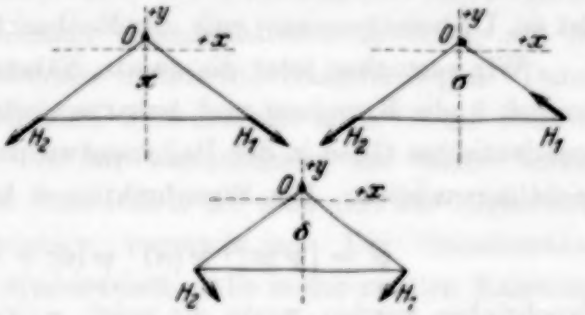


Fig. 1.

$$I_\sigma : I_\pi : I_\delta = \sin^2\frac{\gamma}{2} : \cos^2\frac{\gamma}{2} : \sin^2\frac{\gamma}{2} = 1 : 0{,}59 : 1\,.$$

Die drei Grundschwingungen müßten für dieses Modell also mit ungefähr der gleichen Intensität auftreten. Nach Mecke tritt aber nur ν_σ auf bzw. ν_π und ν_δ sind viel schwächer. Hieraus muß man schließen, daß das geschilderte Modell nicht zutrifft.

Eine Verbesserung unseres Modells liegt auf der Hand. Werden die Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt, so findet ja auch eine Umordnung und Anpassung der Elektronenwolke statt. Sie wird natürlich im allgemeinen nicht gerade so erfolgen, daß wir sie einfach weiterhin durch die Ladungen $-2\,\varepsilon$, $+\varepsilon$ und $+\varepsilon$ beschreiben können. Wie im einzelnen die Umordnung wirkt, läßt sich nicht voraussehen, doch sicher so, daß

[1]) Die Verschiebung der H-Atome ist hier näherungsweise bei π und σ in Richtung auf O angenommen, bei δ $\perp$ dazu.

man das Dipolmoment in eine Reihe nach den Normalkoordinaten entwickeln kann. Wir brechen mit dem ersten Glied ab und erhalten

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{i} s\sigma + j\,(\text{const} + p\,\pi + d\,\delta).$$

Der empirische Befund, daß die Grundschwingung ν_σ viel intensiver als die Schwingungen ν_π und ν_δ ist, zeigt uns, daß wir in erster Näherung nur s berücksichtigen dürfen und p und d gleich Null zu setzen haben. Dieses Modell, welches wir als die erste Näherung bezeichnen werden, ergibt jetzt als einzige Rotationsschwingungsbande die Bande $1\,\nu_\sigma$. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Wir versuchen jetzt die zweite Näherung, in der wir 1. die Größen p und d, 2. die Kopplung und Anharmonizität der Schwingungen und 3. ein quadratisches Glied in der Reihenentwicklung des Moments nach σ berücksichtigen müssen. Die Eigenfunktionen können durch

$$\psi = [\psi(\sigma) \cdot \psi(\pi) \cdot \psi(\delta) + \varphi(\pi, \sigma, \delta)]\,\psi(\text{rot})$$

beschrieben werden, worin die $\psi(\sigma)$, $\psi(\pi)$ und $\psi(\delta)$ die Eigenfunktionen der ersten Näherung sind. Wir erhalten jetzt:

1. Das Übergangsintegral

$$p \cdot \int \pi\, \psi_0(\pi)\, \psi_1^*(\pi)\, \mathrm{d}v \quad \text{und} \quad d \int \delta\, \psi_0(\delta)\, \psi_1^*(\delta)\, \mathrm{d}v$$

für die Frequenzen ν_π und ν_δ. Hierbei wirkt die y-Komponente des variablen Moments.

2. Das Übergangsintegral

$$s \int \sigma\,(\psi_0 \varphi_1^* + \psi_1^* \psi_0)\, \mathrm{d}v$$

für beliebige Kombinationsschwingungen, bei denen aber die Grundschwingung ν_σ mindestens mit einem Schwingungsquant vertreten sein muß. Hierbei wirkt die x-Komponente des variablen Moments.

3. Das Übergangsintegral

$$t \int \sigma^2\, \psi_0\, \psi_2^*\, \mathrm{d}v$$

für die Schwingung $2\,\nu_\sigma$. Dieselbe Schwingung ist auch unter 2. schon vertreten.

Nicht alle die bisher angeführten Schwingungen können aber im Spektrum auftreten, wenigstens nicht in dieser Näherung des Modells, da manche von ihnen aus Symmetriegründen verboten sind.

Betrachtet man die Rotation eines dreiatomigen Moleküls, so sind nach Dennison zwei Arten von Symmetrie a und b (Näheres siehe dort) zu beachten, deren jede sich in zwei Symmetrieklassen + bzw. — aus-

wirken kann. Insgesamt haben wir also die Symmetrieklassen $(+a, +b)$, $(+a, -b)$, $(-a, +b)$ und $(-a, -b)$. Dazu kommt noch die Symmetrie in bezug auf die Vertauschung der H-Atome und zwar sind die Eigenfunktionen der Rotation für sich allein symmetrisch bei den Klassen $(+a, +b)$ und $(-a, -b)$, antisymmetrisch dagegen bei $(+a, -b)$ und $(-a, +b)$.

Ist das variable Moment parallel zur x-Achse (kleinstes Trägheitsmoment), so kombinieren nur die Klassen $(+a, +b)$ mit $(-a, +b)$ und umgekehrt, bzw. $(-a, +b)$ mit $(-a, -b)$. Dies bedeutet aber, daß die Rotationsanteile der kombinierenden Eigenfunktionen in bezug auf die Vertauschung der Kerne verschiedenes Symmetrieverhalten zeigen. Damit überhaupt ein Übergang möglich wird, muß dasselbe auch für die Schwingungseigenfunktionen gelten. Bei der Vertauschung der Kerne ändert nur die Normalkoordinate σ das Vorzeichen. Es sind also alle Eigenfunktionen antisymmetrisch, bei denen v_σ ungerade ist. Der Grundzustand $(v_\sigma = 0)$ ist in der Schwingung symmetrisch. Alle in der zweiten Näherung auftretenden Schwingungen mit dem Moment senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls müssen also ungerade Vielfache der Grundschwingung ν_σ enthalten. In der zweiten Näherung tritt also auf: ν_π, ν_β, $3\,\nu_\sigma$, $5\,\nu_\sigma \ldots$, ferner die Kombinationen von ν_σ, $3\,\nu_\sigma$, $5\,\nu_\sigma \ldots$ mit allen Vielfachen von ν_π und ν_β.

Das Ergebnis der zweiten Näherung deckt sich ganz genau mit dem empirischen Spektrum. Wenn Mecke und Freudenberg meinen, daß die im Spektrum fehlenden Banden durch keine Auswahlregeln verboten seien, so übersehen sie hierbei, daß sich aus dem Spektrum ergibt, daß die Komponente des Moments parallel zur Symmetrieachse nur wenig variabel ist, und berücksichtigen die Symmetrieeigenschaften in bezug auf die Vertauschung der Kerne nicht richtig.

In einer noch höheren Näherung versagen die Auswahlregeln für die Symmetrieeigenschaften a und b, und dies hat zur Folge, daß die Zahl der Banden sich vergrößert und die einzelnen Banden viel linienreicher werden.

Messungen der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 37 Rb bis 50 Sn.

Von **E. C:son Ingelstam** und **B. B. Ray** in Upsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1934.)

Die K-Absorptionsspektra der Elemente 37 Rb bis 50 Sn (außer 49 In) sind photographisch aufgenommen und photometrisch verwertet worden. Die Meßmethode ist eine relative mit früher präzisionsbestimmten K-Linien als Bezugslinien. Die schwachen Linien von Ru K sind auch gemessen.

Die Genauigkeit in der Wellenlängenmessung der K-Emissionsspektren der mittleren Elemente ist bekanntlich dank dem Siegbahnschen Tubusspektrometer sehr weit getrieben worden. Für die K-Absorptionsgrenzen liegen nur 10 Jahre oder mehr alte Bestimmungen vor, und sie erreichen selbstverständlich die heute wünschenswerte Genauigkeit nicht. Die besten — und damals sehr guten — Bestimmungen rühren von Leide[1]) her; für die von ihm nicht untersuchten Elemente kennen wir nur ältere Messungen von Duane u. a. Die Energiewerte der äußersten Elektronenniveaus, denen heute wegen der Fortschritte der ultraweichen Röntgenspektroskopie größerere Bedeutung als früher zukommt, waren also weniger genau bekannt (siehe S. 347 in Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstr., 2. Aufl.). Auf Vorschlag von Professor M. Siegbahn wurden die hier vorliegenden Neubestimmungen der K-Absorptionskanten ausgeführt, und zwar in der Weise, daß die Werte in derselben Skale wie für die präzisionsbestimmten Linien desselben Elements herauskommen.

Experimentelles. Der benutzte Apparat war der von dem einen von uns verwandte und früher[2]) beschriebene Spektrograph mit gebogenem Kristall für durchgehende Strahlung, der wegen seiner Lichtstärke und Güte der Fokussierung für Kantenuntersuchungen in diesem Gebiete sehr günstig ist. Die Spektra wurden photographisch aufgenommen. Der Radius des gebogenen Gipskristalls war 100 cm, was in der verwandten ersten Ordnung eine Dispersion von etwa 5,5 X-E./mm leistet.

Als Absorber wurden in allen Fällen, wo dies möglich war, Metalle angewandt, nur für die drei niedrigsten Elemente mußten wir Verbindungen nehmen. Die Absorptionsfolien wurden nach drei Methoden hergestellt: 1. Die pulverförmige Substanz wurde mit wenig Zaponlack zu einer Masse angemacht, die möglichst homogen auf eine Glasplatte ausgebreitet wurde,

[1]) A. Leide, Dissertation Lund 1925. — [2]) E. Carlsson (Ingelstam), ZS. f. Phys. **84**, 119, 1933.

von der sich die Schicht nach dem Trocknen leicht entfernen ließ; 2. die pulverförmige Substanz wurde in ein Loch in einem Karton passender Dicke zwischen an den beiden Seiten angeklebtem dünnen Papier eingetragen; 3. eine ausgehämmerte Folie des metallischen Elementes wurde benutzt. Die erreichbare Güte der Kante hängt in hohem Grade von der Homogenität der Absorptionsschicht ab; deshalb haben wir die bereits in Pulverform vorhandenen Substanzen noch sehr fein zerkleinert. Die Dicken wurden etwa so gewählt, daß sie nach Jönssons Werten die größte Differenz der durchgehenden Intensitäten an beiden Seiten der Kanten gaben. Die nötige Expositionszeit betrug 3 bis 10 Stunden bei 40 bis 45 kV und etwa 10 mA.

Die Meßmethode ist eine relative. Nachdem das Absorptionsspektrum aufgenommen war, wobei die Kupferantikathode des Rohres von teils eingeriebenem, teils von der Glühspirale sublimiertem Wolfram bedeckt war, wurde auf die Antikathode dieselbe Substanz wie im Absorber gebracht, und dann wurde so lange exponiert, daß die Linien bis β_2, nicht aber β_4, herauskamen. Außerdem wurde in den meisten Fällen noch das K-Spektrum eines oder zweier naheliegender Elemente mitgenommen, diese so ausgewählt, daß in die Nähe der β-Gruppe des bezüglichen Elements ihre α-Linien oder β_1-Linie fielen. Bei der Verwertung der Platten ist aus den Abständen zwischen den Linien (hierzu mindestens zwei, gewöhnlich drei) und der Kante ihr Wellenlängenwert ermittelt worden; in erster Linie ist nicht β_2, sondern β_1 des betroffenen Elements und die erwähnten anderen Bezugslinien genommen. Bei den Präzisionsmessungen der Linien sind bekanntlich für jede α_1- und β_1-Linie mehrere Winkelmessungen ausgeführt worden, während die β_2-Linie, die bei den dort erhaltenen Spektren die schwächste Linie war, nur auf einer oder in Ausnahmefällen auf zwei Platten relativ zu β_1 verwertet wurde, und deshalb mit einem größeren Fehler als dem der α- und β_1-Linien behaftet sein mag. Durch Benutzung der direkt präzisionsbestimmten Werte der in Tabelle 1 erwähnten Bezugslinien ist es uns also gelungen, eine Neumessung der Wellenlängenwerte von β_2 zu erhalten, die uns als Kontrolle der in den Tubusaufnahmen ausgeführten Relativmessung dieser Linie gedient hat. Es hat sich hierbei herausgestellt, daß die Werte von β_2 sich von den früheren bei den von uns untersuchten Elementen (von 37 Rb bis 50 Sn außer 42 Mo, 44 Ru und 45 Rh) nur im allgemeinen um 0,02 X-E. nach der einen oder anderen Seite unterscheiden, außer in drei Fällen, wo diese Differenz 0,05 X-E. übersteigt und daher auf eine wenig gute Messung dieser in den Tubusaufnahmen schwach hervortretenden Linie zurückzuführen sein dürfte. Diese drei neuen β_2-Werte sind

Tabelle 1.

Werte der K-Absorptionsgrenzen.

Element	Absorber	Bezugslinien	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
37 Rb	Rb_2SO_4	Y $K\alpha_2\,\alpha_1$, Sr $K\beta_1$	813,85	1119,70	33,462
38 Sr	SrO	Sr $K\beta_1$, Nb $K\alpha_1$, Y $K\beta_1$	768,14	1186,33	34,443
39 Y	Y_2O_3	Y $K\beta_1$, Mo $K\alpha_1$	726,15	1254,93	35,425
40 Zr	ZrO_2	Mo $K\alpha_2\,\alpha_1$, Zr $K\beta_1$	687,25	1325,97	36,414
	Metalle		687,38	1325,72	36,410
41 Nb	Metalle	Ru $K\alpha_1$, Mo $K\beta_1$	651,59	1398,53	37,397
42 Mo	Metalle	Mo $K\beta_1\,\beta_2$	618,48	1473,40	38,385
44 Ru	Metalle	Ru $K\beta_1\,\beta_2$	559,34	1629,19	40,363
45 Rh	Metalle	Rh $K\beta_1\,\beta_2$	532,88	1710,08	41,353
46 Pd	Metalle	Pd $K\beta_1$, Ag $K\beta_1$	508,12	1793,42	42,349
47 Ag	AgBr (der photogr. Schicht)	Ag $K\beta_1$, Cd $K\beta_1$ In $K\alpha_1$, Sn $K\alpha_2$, α_1	484,84	1879,53	43,354
48 Cd	Metalle	Ag $K\beta_1$, Cd $K\beta_1$	463,15	1967,55	44,357
50 Sn	Metalle	In $K\beta_1$, Sn $K\beta_1$	423,82	2150,13	46,370

in Tabelle 2 wiederzufinden; betreffs 39 Y ist schon aus Edléns[1]) Tabelle 7 zu sehen, daß sein $\Delta\lambda$-Wert ein wenig zu hoch ausgefallen ist.

Tabelle 2.

Neumessungen der $K\beta_1$-Linie.

Element	Bezugslinien	λ	Frühere Messung λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
39 Y	Y $K\beta_1$, Mo $K\alpha_1$	727,27	Edlén 727,13	1253,00	35,398
48 Cd	Ag $K\beta_1$, Cd $K\beta_1$	464,30	Valasek 464,20	1962,68	44,302
49 In	In $K\beta_1$, Sn $K\beta_1$	444,20	Valasek 444,08	2051,49	45,293

Die Ausmessung der Kanten ist nach zwei Methoden vorgenommen worden, teils visuell, teils photometrisch. Während der Aufnahmen des Bezugsspektrums wurde in der Mitte des Spektrums ein Teil von etwa 2 mm Breite abgeschirmt, so daß in diesem Teile nur die Absorptionskante vorhanden ist. Anderenfalls würde die β_2-Linie die Verwertung der Kante beeinträchtigen können, da ihr Abstand nur etwa 0,2 mm ist.

Die visuelle Verwertung wurde in einem Projektionskomparator mit kleiner Vergrößerung vorgenommen. Hierbei wurden die Lagen aller früher erwähnten Linien ermittelt, und außerdem wurde auf den Ort an der Absorptionskante eingestellt, wo das Auge den größten Kontrast der Schwärzung empfindet, wie nach der visuellen Methode üblich. Im Komparator waren zwei feine Indexe so angebracht worden, daß sie an die Grenzen des

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **52**, 364, 1928.

abgeschirmten Teiles des projizierten Plattenbildes, streng parallel den Linien, fielen.

Indessen erhält man auf diese Weise nur annähernd die wirkliche Mitte des Intensitätsabfalles, die man ja üblicherweise und zur Erlangung eindeutiger Ergebnisse anzugeben pflegt. Die Abweichung davon ist von systematischer und wahrscheinlich auch ein wenig subjektiver Art, indem man auf einen Punkt etwas größerer Schwärzung einstellt. Es kann nur eine Abweichung um einen kleinen Teil der Kantenbreite in Frage kommen, und da diese von etwa derselben Größe wie die Linienbreiten ist [vgl. Davis und Purks[1]), deren Werte wegen Kristallunregelmäßigkeiten zu hoch sein

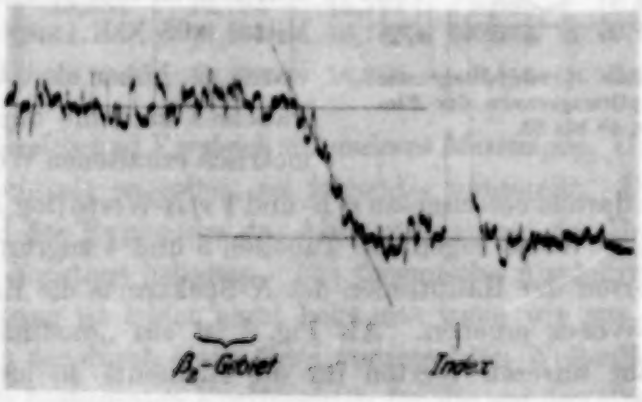


Fig. 1.
Beispiel einer Originalphotometerkurve (Cd). Abszissenvergrößerung 45fach.

müssen], kann der fragliche Betrag 0,1 X-E. oder möglicherweise etwas mehr erreichen. Um unsere Werte von diesem Effekt frei zu machen, haben wir unser gesamtes Material mit dem Mikrophotometer (benutzte Auswechslung 50 : 1) photometriert. Der Lichtspalt wurde so eingestellt, daß er nahezu seiner ganzen Länge nach auf den mittleren, nur das Absorptionsspektrum enthaltenden Teil der Platten fiel; nur etwa ein Fünftel desselben erstreckte sich auf die Linien; β_1 und β_3 kamen in dieser Weise mit passender Stärke auf den Photogrammen mit heraus. Auf der anderen Seite der Kante wurde ein dünner Strich auf die Platten parallel den Linien geritzt, dessen Lage auch mit dem Komparator festgestellt war, und somit als weiterer Index für die Photogrammenauswertung diente. Auf den Photogrammen war es nun möglich, die Durchschnittspunkte der mittleren Schwärzungslinien an den beiden Seiten der Kante, die dank dem verwandten langen Brennfleck des Rohres ganz gerade und ohne Neigung zur Grundlinie verlaufen, und

[1]) B. Davis u. H. Purks, Phys. Rev. **32**, 336, 1928.

des ausgezogenen mittleren Stückes des Kantenabfalls zu erhalten, und ihre Abstände von den Indexen zu messen. Das Mittel dieser Abstände ist als der Abstand der Kantenmitte genommen. In Fig. 1 ist als Beispiel ein Teil einer Originalkurve (von Cd) reproduziert.

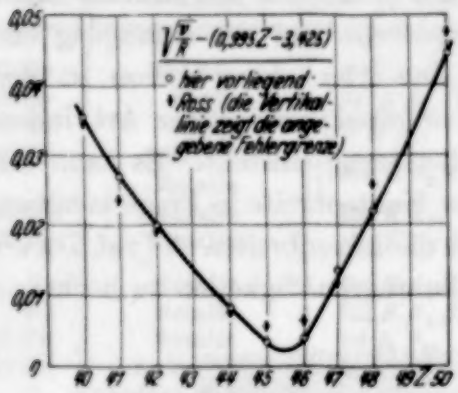


Fig. 2. Modifiziertes Moseley-Diagramm von den K-Absorptionsgrenzen der Elemente 40 bis 50.

Bei der Vergleichung der Resultate aus den beiden Messungen zeigt es sich, daß der vermutete Effekt vorhanden ist, und zwar am stärksten bei Aufnahmen mit großem Kontrast. Die Differenzen der Wellenlängen sind im Mittel 0,05 X-E.; nur in zwei Fällen waren sie höher als 0,07 X-E. In der Tabelle 1 sind die objektiven, photometrisch erhaltenen Werte der Wellenlängen und die daraus berechneten ν/R- und $\sqrt{\nu/R}$-Werte ($\log R = 5{,}0403531$) enthalten. Diese Werte liegen den Tabellen 3 und 4 zugrunde, die aus den bekannten Werten der Hauptlinien des K-Spektrums die Energiewerte der bezüglichen Niveaus ergeben. Als Fig. 2 ist ein „modifiziertes Moseley-Diagramm" aus unseren Werten für die Elemente 40 bis 50 abgeleitet.

Tabelle 3.

Energiewerte ν/R der Elektronenniveaus bezogen auf die K-Absorptionsgrenze als Null.

Element	K	L_{II}	L_{III}	M_{II}	M_{III}	$N_{II, III}$
37 Rb[1] . . .	1119,70	137,47	133,09	18,46	17,74	1,25
38 Sr[1]	1186,33	147,98	143,03	20,77	19,98	1,64
39 Y[1]	1254,93	158,75	153,19	23,02	22,13	1,93
40 Zr	1325,72	170,04	163,83	25,44	24,43	2,16
41 Nb	1398,53	181,70	174,77	28,11	26,91	2,58
42 Mo	1473,40	193,71	185,98	30,47	29,17	2,88
44 Ru	1629,19	218,68	209,18	35,87	34,15	3,41
45 Rh	1710,08	231,64	221,13	38,31	36,45	3,44
46 Pd	1793,42	245,30	233,74	41,29	39,20	3,78
47 Ag[1] . . .	1879,53	259,98	247,24	44,69	42,33	4,57
48 Cd	1967,55	274,74	260,75	47,92	45,36	4,87
50 Sn	2150,13	305,51	288,77	55,00	51,86	5,92

[1]) Die Werte dieser Elemente beziehen sich auf die Absorptionsgrenze einer Verbindung.

Tabelle 4.
$\sqrt{\nu/R}$-Werte.

Element	K	L_{II}	L_{III}	M_{II}	M_{III}	$N_{II, III}$
37 Rb	33,462	11,725	11,537	4,297	4,212	1,12
38 Sr	34,443	12,165	11,960	4,557	4,470	1,28
39 Y	35,425	12,600	12,377	4,798	4,704	1,39
40 Zr	36,410	13,040	12,800	5,044	4,943	1,47
41 Nb	37,397	13,480	13,220	5,302	5,188	1,61
42 Mo	38,385	13,918	13,637	5,519	5,401	1,70
44 Ru	40,363	14,788	14,463	5,990	5,844	1,85
45 Rh	41,353	15,220	14,870	6,190	6,037	1,86
46 Pd	42,349	15,662	15,289	6,426	6,261	1,94
47 Ag	43,354	16,124	15,724	6,685	6,506	2,14
48 Cd	44,357	16,575	16,148	6,922	6,735	2,21
50 Sn	46,370	17,479	16,993	7,416	7,201	2,43

Fehlerdiskussion und Vergleich mit anderen Messungen. Um einen Begriff über die Genauigkeit zu geben, sei folgendes mitgeteilt. Die Temperatur wurde während der Exposition des Absorptions- und des Bezugsspektrums innerhalb 1° C konstant gehalten. Die thermische Ausdehnung des Gipses in dieser Richtung ist leider nicht bekannt; wenn wir zur Schätzung der Größenordnung der durch einen Grad verursachten Wellenlängenfehler den von Larsson[1]) bestimmten Koeffizienten für die auf den Spaltebenen senkrechte Richtung anwenden, so ergibt sich hier rund 0,03 X-E.

An den Photometerkurven sind die genannten Abstände der Kantenmitte mit einem Höchstfehler von 0,5 mm vermeßbar; der aus einem solchen Fehler herrührende Fehler in der Wellenlänge beträgt 0,05 X-E. Die Übereinstimmung der Ausmessung verschiedener Platten und Kurven desselben Elements neben dem eben Gesagten veranlassen uns zu behaupten, daß die Unsicherheit in den Wellenlängenwerten jedenfalls unterhalb 0,1 X-E. liegt. Die Leichtigkeit, die Punkte in Fig. 2 durch eine glatte Kurve zu verbinden, ist, wie aus dem Obigen hervorgeht, zum Teil auf bloßen Zufall zurückzuführen, aber sie macht es trotzdem wahrscheinlich, daß die Unsicherheit kleiner als der genannte Betrag ist.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, waren wir gezwungen, für die drei niedrigsten Elemente als Absorber eine Verbindung zu nehmen. Es ist bekannt, daß ein an andere Atome chemisch gebundenes Atom eine etwas nach der kurzwelligen Seite verschobene Absorptionskante gegenüber einem Atom im Kristallverband des reinen Elementes hat. Wie aus den Werten

[1]) A. Larsson, Dissertation Upsala 1929.

von 40 Zr erhellt, liegt eine derartige Verschiebung wahrscheinlich über den Fehlergrenzen, und im Moseley-Diagramm, Fig. 2, liegt der Wert für 47 Ag ein wenig außerhalb der für die Metalle gezogenen Kurve. Die letztgenannte Kante ist bei der Aufnahme mehrerer naheliegender Elemente auf den Platten wegen der Selbstabsorption in der photographischen Schicht (AgBr) mitgekommen und ist also umgekehrt. Ihr tabellierter Wellenlängenwert, das Mittel aus mehreren unter sich höchstens um 0,08 X-E. verschiedenen Werten, stimmt mit dem von Enger[1]) und von Leide[2]) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Sie ist nicht nur einer Verbindung zugehörig, sondern auch wegen der veränderten Verhältnisse bei ihrem Auftreten dürfte ihr Wert mit den anderen nicht direkt vergleichbar sein. Für die Präzisionsermittlung der Ag- und Br-Kanten mag deshalb die photographische Methode umgangen werden. Bei der Verwendung der Tabellen 3 und 4 ist zu beachten, daß sich die Werte der genannten vier Elemente auf Verbindungen beziehen.

Nach dem Abschluß der vorliegenden Arbeit und während der Fertigstellung dieser Veröffentlichung erreichte uns eine Arbeit von Ross[3]) über die *K*-Absorptionsspektra der Elemente 40 Zr bis 53 J, mittels Doppelkristallspektrometer und nach der Ionisationsmethode registriert. Die Übereinstimmung seiner und unserer Werte, die nach zwei so verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, ist ganz befriedigend. In Fig. 2 haben wir auch diese Werte für die Elemente 40 bis 50 eingetragen. Indessen dürfte man berechtigt sein, zu sagen, daß die von Ross angegebene Fehlergrenze von 0,02 X-E. zu niedrig sein muß. Nach aller Erfahrung über Absorptionskantenmessungen muß die Feststellung der Kantenmitte mit größeren systematischen und zufälligen Fehlern behaftet sein, als daß diese niedrige Fehlergrenze, die etwa gut definierten Linien zukommt, gültig sein sollte. Auch möchte man erwarten, daß die Moseley-Kurve glatter verlaufe als sich aus den Rossschen Werten und der angegebenen Fehlergrenze ergibt. In diesem Gebiet kann man schwerlich mit irgendeiner Methode einer Unsicherheit von 0,05 X-E. entgehen.

Schluß. Bekanntlich ist das Absorptionsphänomen der Röntgenstrahlen nicht ganz aufgeklärt. Festgestellt ist, daß auch für die Elektronensprünge in diesem Falle gewisse Auswahlsregeln zu gelten scheinen, wie erst von Siegbahn[4]) bemerkt wurde. Demnach können die Energiewerte der ver-

---

[1]) F. Enger, ZS. f. Phys. **46**, 826, 1928. E. gibt wegen einer Fehlerrechnung von 10″ einen falschen Wellenlängenwert an; sein Wert soll heißen: $\lambda = 484{,}77$ X-E. — [2]) A. Leide, l. c. — [3]) P. A. Ross, Phys. Rev. **44**, 977, 1933. — [4]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **67**, 567, 1931.

schiedenen in üblicher Weise berechneten Niveaus nicht als absolut betrachtet werden, die Festlegung des Nullpunktes ist willkürlich und hängt von dem Vorgang der K-Absorption ab. Die hieraus errechneten Werte für z. B. die L-Niveaus mögen nicht mit den aus der betreffenden L-Absorption gemessenen Werten übereinstimmen. Auf eine Diskussion der hierher gehörigen Fragen hoffen wir später zurückkommen zu können.

Quadrupol- und andere schwache Linien von 44 Ru K. Im Anschluß an die Absorptionsaufnahmen wurde das Emissionsspektrum des Rutheniums aufgenommen, um die bisher nicht gemessenen schwachen Linien zu erhalten[1]). Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5.

Schwache Linien von Ru K.

Linie	λ	ν/R	ν/R berechnet	Bemerkung
β_4	559,53	1628,63	1628,9	
β_5	566,55	1608,45	$1608,\frac{45}{14}$	
β_6	568,0	1604,2		Äußerst schwach
β_7	569,47	1600,21		
η	574	1587		Nur eine Andeutung

Herrn Professor Dr. M. Siegbahn möchten wir für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse bei ihrer Durchführung herzlich danken.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1934.

[1]) Siehe hierüber E. Carlsson (Ingelstam), ZS. f. Phys. **84**, 119, 1933; **87**, 283, 1934.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Trondheim.)

Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. VI.

Ramanfrequenzen in CH_2Cl_2 und ihre Polarisation. Polarisation der Flügel der Rayleighlinien.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Es wurden die Raman-Frequenzen in CH_2Cl_2 gemessen, wobei zwei neue Frequenzen 898 und 1060 cm^{-1} gefunden wurden. Der Depolarisationsgrad der Linien wurde mit Hilfe eines Wollastonprismas und eines selbstregistrierenden Mikrophotometers bestimmt. Vier Frequenzen wurden in Übereinstimmung mit der Theorie als polarisiert nachgewiesen: 285, 700, 1060 und 2985. Der Depolarisationsgrad des in der Nähe der Rayleigh-Linie 1047 liegenden Kontinuums wurde ermittelt. In Übereinstimmung mit früheren Messungen des Verfassers an anderen Flüssigkeiten wurde auch für CH_2Cl_2 der Wert 6/7 gefunden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie der Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle von Placzek und Teller.

1. Einleitung. Die Raman-Frequenzen von CH_2Cl_2 sind früher mehrmals gemessen worden. Pringsheim und Rosen[1]) fanden nur drei Frequenzen 285, 700 und 2985. Später haben Bhagavantam und Venkateswaram[2]) und Dadieu und Kohlrausch[3]) dieselbe Flüssigkeit untersucht. Beide Arbeiten geben acht Frequenzen an, von welchen sieben übereinstimmen. Die achte Frequenz der beiden Arbeiten ist, wie wir sehen werden, als nicht reell zu betrachten. Im Lichte der theoretischen Arbeiten von Placzek[4]) ist es von besonderem Interesse, das Raman-Spektrum von CH_2Cl_2 vollständig zu kennen, sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensität und Polarisation der Frequenzen. Es wäre dann z. B. möglich, den gesamten Übergang der Schwingungsterme von $CCl_4 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_4$ zu erfassen.

Das CH_2Cl_2-Molekül hat nach Placzek die Symmetrie C_{2v} und hat deshalb neun theoretische Frequenzen, eine vierfache symmetrische, zwei zweifache und eine einfache Schwingung. Bei Aufspaltung sämtlicher Entartungen muß man, unter Voraussetzung eines normalen Verhaltens, ein Raman-Spektrum mit *neun* Frequenzen erwarten. Wenn ein theo-

---

[1]) P. Pringsheim u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928. — [2]) K. Bhagavantam u. S. Venkateswaran, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 360, 1930. — [3]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 635, 1929. — [4]) G. Placzek, Leipziger Vortr. 1931, S. 71.

retisches Modell mit zwei Symmetrieebenen angenommen wird, in welchem die zwei H-Atome in der ersten, die zwei Cl-Atome in der anderen Ebene liegen, muß man erwarten, von den neun Frequenzen die vier symmetrischen polarisiert zu finden. Cabannes und Rousset[1]) haben früher die Depolarisation der Raman-Linien von CH_2Cl_2 gemessen. Von fünf Linien geben sie Zahlenwerte des Depolarisationsgrades (ϱ) an, zwei weitere Linien sind als polarisiert oder depolarisiert bezeichnet, die zwei übrigen Linien sind auch von diesen Autoren nicht gefunden. Als polarisiert geben sie die folgenden vier Linien (P polarisiert):

$\Delta\nu$ cm^{-1}	285	700	1419	2982
ϱ	0,24	0,07	0,6	P

Wir haben jetzt das Spektrum von CH_2Cl_2 neu untersucht, um nach den zwei fehlender Linien zu suchen und möglichst genau ihren Depolarisationsgrad zu messen. Dabei haben wir gefunden, daß eine neu entdeckte Frequenz um 1060 fast vollständig polarisiert ist, während der Depolarisationsgrad von 1419 wahrscheinlich etwas höher liegt, als von Cabannes und Rousset angegeben wurde, so daß die Linie 1419 als unpolarisiert zu betrachten ist. Weiter haben wir die Depolarisation des in der Nähe der Rayleigh-Linie 4047 liegenden Kontinuums gemessen, eine Messung, die sich früheren ähnlichen Untersuchungen mit anderen Flüssigkeiten nahe anschließt.

2. Experimentelles. Es wurde ein Glasprismenspektrograph mit einer Dispersion von 15 Å/mm bei 4358 angewandt. Die Versuchsanordnung der Polarisationsmessungen geht aus der Fig. 1 hervor. Von der Quecksilberlampe Q wurde das Licht durch ein Röhrensystem K in das Raman-Rohr geschickt. Die Öffnungen des Röhrensystems waren quadratisch mit Seitenkanten von 1 cm und die Röhre war 8 cm lang. In dieser Weise wurde die Einfallsrichtung des Lichtes recht gut definiert. Die Innenseite der Röhre war geschwärzt, um eine störende Reflexion von den Röhrenwänden zu verhindern. Es wurde in einer Richtung waagerecht zur Einfallsrichtung beobachtet. Durch zwei Blenden S_1 und S_2 fiel das Streulicht auf die Linse L_1,

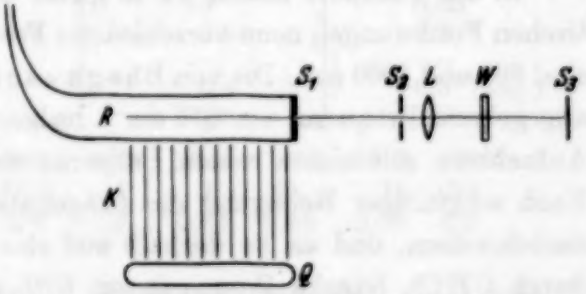


Fig. 1. Versuchsanordnung.

[1]) J. Cabannes u. A. Rousset, Ann. de phys. **19**, 229, 1933.

die die Blende S_1 auf dem Spalt des Spektrographen S_3 abbildete. Das Wollastonprisma W war zwischen der Linse und dem Spektrographenspalt aufmontiert, so daß bei S_3 zwei gut getrennte Bilder erzeugt wurden. Auf diese Weise wurden mit derselben Belichtung zugleich die beiden Komponenten σ, die Schwingung parallel der Einfallsrichtung, und π, die Schwingung senkrecht dazu, aufgenommen. Der Depolarisationsgrad ϱ wurde mit Hilfe eines selbstregistrierenden Mikrophotometers gemessen. Zu diesem Zwecke wurden auf jeder Platte Intensitätsmarken photographiert, indem ein Graukeil von Zeiss-Ikon auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet wurde, der dabei das kontinuierliche Licht einer Wolframbogenlampe meßbar abschwächte. Der Depolarisationsgrad ϱ wurde durch das Verhältnis der Maximalintensitäten der σ- und π-Komponenten bestimmt. Unter der Annahme, daß die σ- und π-Komponenten dieselbe Linienbreite haben, ist eine solche vereinfachte Meßmethode auch erlaubt. Um das Intensitätsverhältnis verschiedener Linien genau zu finden, muß man aber — was oft nicht beachtet wird — die Photometerkurve integrieren.

3. *Resultate.* Wir geben in Tabelle 1 die Messungen wieder. Die einzelnen Linien sind hier mit ihrer Zuordnung aufgeführt. Weiter findet man die geschätzten Intensitäten der Linien und in der letzten Spalte auch die gemessenen ϱ-Werte. In den Fällen, wo diese nicht photometrisch in quantitativer Weise bestimmt werden konnten, sind sie nach Abschätzung als P, polarisiert, oder D, depolarisiert bezeichnet.

In der Tabelle 1 finden wir in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Forderungen neun verschiedene Frequenzen. Von diesen Frequenzen sind 898 und 1060 neu. Die von Bhagavantam und Venkateswaran (l. c.) angegebene Frequenz um 675 cm^{-1} haben wir in den ersten ausgeführten Aufnahmen mit einem reinen Präparat von Merck wiederfinden können. Nach sorgfältiger Reinigung des Präparats war aber die Linie nicht mehr nachzuweisen, und sie ist deshalb auf eine Verunreinigung, wahrscheinlich durch $CHCl_3$ (starke Frequenz um 670) zurückzuführen. Auch die von Kohlrausch (l. c.) angegebene Frequenz um 365 haben wir nicht nachweisen können; auch sie stammt wahrscheinlich von derselben Verunreinigung, indem $CHCl_3$ auch bei 365 eine sehr starke Frequenz hat. Die von uns gefundenen neuen Frequenzen um 900 und 1060 sind in einem sehr reinen Präparat vorhanden. Ein reines Präparat von Merck wurde sehr langsam mittels Birektifikator rektifiziert. Die benutzte Fraktion siedete *konstant* bei 40,0° (u. korr.). Die Resultate der Polarisationsmessungen stimmen mit den Messungen von Cabannes und Rousset (C. und R.)

Tabelle 1.

λ in Å	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	ϱ
4093,5	k — 283	5	0,24
4097,0	q — 2987	8	0,06
4102,5	p — 2985	4	0,06
4113,0	o — 2987	3	0,07 (ung.)
4125,0	i — 282	2	0,30 (ung.)
4164,5	k — 699	15	0,07
4171,0	k — 736	3 b	0,80
4197,5	i — 699	2	P
4203,0	i — 730	1/2 b	D
4223,0	e + 735	0 b	—
4228,0	k — 1059 e + 705 u	2	—
4243,0	k — 1143	2	0,87
4263,5	i — 1065	0	—
4278,0	i — 1147	0	—
4293,0	k — 1417	3 b	0,83
4304,0	e + 285	4	0,25
4393,0	g — 282	1/4	—
4402,5	f — 285	1/2	—
4413,0	e — 284	8	0,25
4475,5	g — 701	1/2	—
4484,5	f — 702	2	
4495,5	e — 700	20	0,07
4503,0	e — 737	5 b	0,87
4524,5	f — 897	0	—
4536,0	e — 898	1/2 b	D?
4560,0	f — 1070	0	—
4569,5	e — 1060	1 1/2	P
4578,0	f — 1150	1/4	—
4589,0	e — 1153	3 — 4	0,86
4603,0	k — 2985	15	0,05
4616,0	k — 3046	5 b	0,9
4642,5	i — 2982	—	—
4646,0	e — 1420	5 b	0,6 (ung.)
4655,0	i — 3040	1/2 b	D

(cm^{-1}):	284	700	735	898	1060	1149	1419	2985	3043
	5	15	3 b	1/2 b	1	2	3 b	15	5 b
	0,25	0,07	0,84	D?	P	0,87	0,83	0,05	0,9

recht gut überein. Wir haben für die Linien 2982 und 3044, die C. und R. als P und D bezeichnen, den ϱ-Wert quantitativ bestimmt und haben auch die zwei neuen Linien 898 als depolarisiert (?), 1060 als polarisiert abgeschätzt.

Für die Linie 1419 stimmen die Messungen von C. und R. und uns nicht ganz überein. C. und R. geben für diese Linie den Wert 0,6 an und betrachten hiernach diese Linie als eine der vier polarisierten Linien des CH_2Cl_2-Moleküls. Wir finden $\varrho = 0{,}83$ und nach unseren Messungen ist deshalb 1419 als fast depolarisiert zu betrachten. Wir möchten in dieser

Verbindung hervorheben, daß die Frequenz 1419 (4646 Å), die von der Quecksilberlinie 4345 erregt wird, von der bei 4642,5 liegenden, von der Quecksilberlinie 4077 stammenden Frequenz 2985 teilweise überdeckt wird. Eine photometrische Bestimmung des ϱ-Wertes der beiden Linien zusammen gibt den Wert 0,6. Wegen des störenden Einflusses der totalpolarisierten Frequenz 2985 ist dieser Wert aber für die Frequenz 1419 sicher zu niedrig. Wir dürfen annehmen, daß die oben erwähnte Divergenz zwischen den Messungen von C. und R. und uns auf diese Tatsache zurückgeführt ist[1]).

Die starke Depolarisation der Frequenz 1419 ist besonders wegen der Zuordnung dieser Frequenz interessant. Kohlrausch glaubt diese Frequenz in allen CH_2-Verbindungen wiederzufinden und hat sie mit der niedrigen Frequenz der CH_2-Gruppe identifiziert. Die CH_2-Frequenz müßte aber — wenn sie überhaupt in CH_2Cl_2 existiert — sicher totalsymmetrisch sein und sollte damit einen recht kleinen Depolarisationsgrad besitzen. Der hohe Depolarisationsgrad der Frequenz 1419 in CH_2Cl_2 spricht deshalb, meiner Meinung nach, gegen die Zuordnung von Kohlrausch.

Mit Hilfe der Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CH_3Cl (C. und R.) ist es jetzt möglich geworden, den Übergang der Schwingungen von CCl_4 bis CH_4 zu erfassen.

Die einfache, stark polarisierte Frequenz $\nu_1 = 459$ des CCl_4-Moleküls geht in die einfachen Frequenzen 667, 700, 712 der Moleküle $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CH_3Cl über. Dies ist eine Cl-Frequenz, die in CH_4 nicht existiert. Beim Übergang von CH_3Cl bis CH_4 erfährt diese Frequenz deshalb eine recht große Verschiebung und entstammt wohl der dreifachen CH_4-Schwingung ν_3, die um 1300 cm^{-1} liegt. Die einfache polarisierte Wasserstofffrequenz ν_1 des CH_4-Moleküls geht wohl in die einfachen polarisierten H-Frequenzen 2955, 2985, 3020 der Moleküle CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, und die dreifache depolarisierte CH_4-Frequenz ν_4 in die depolarisierten Frequenzen 3025 und 3042 der Moleküle CH_3Cl und CH_2Cl_2 über. Dies spricht deutlich für die von Placzek[2]) angegebene Zuordnung der CH_4-Frequenzen: $\nu_1 = 2915$ und $\nu_4 = 3020$. Die Frequenzen 2955, 2985 und 3020 in CH_3Cl, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ entstammen weiter der dreifachen CCl_4-Frequenz 760 bis 790, indem 3020 in $CHCl_3$ von dieser

[1]) *Zusatz bei der Korrektur.* Infolge einer brieflichen Mitteilung von Cabannes ist diese Annahme richtig, und der von ihm angegebene ϱ-Wert 0,6 ist deshalb etwas zu niedrig. — [2]) G. Placzek, Handb. d. Radiologie **6**, 330, 1934.

Schwingung gebildet wird. Die bekannte Frequenz um 1400 entstammt auch derselben CCl_4-Schwingung, indem die doppelte Frequenz des $CHCl_3$-Moleküls um 1222 sicher durch Aufspaltung dieser dreifachen CCl_4-Frequenz gebildet ist, und sie wird sich dann weiter in die zwei einfachen Frequenzen des CH_2Cl_2-Moleküls 1419 und 3043 aufspalten (H-Frequenzen). Die einfache Frequenz des CH_2Cl_2 um 1419 bildet sich durch Aufspaltung der doppelten depolarisierten Frequenz des CH_3Cl um 1450, und man muß wohl weiter annehmen, daß diese Frequenz nach der anderen Seite in die Frequenz ν_2 von CH_4 übergeht, die einer H-Schwingung entspricht, doppelt ist und um 1520 liegt.

In Fig. 2 findet man eine Photometerkurve der σ- und π-Komponente einiger Raman-Linien in CH_2Cl_2.

4. Depolarisation der Flügel der Rayleigh-Linie 4047. In den Photometerkurven der Fig. 2 kann man das kontinuierliche Spektrum auf beiden Seiten der Rayleigh-Linie 4047 leicht erkennen. Die Untersuchung der Intensität und Polarisation dieses Kontinuums in verschiedenen Flüssigkeiten war das Hauptziel mehrerer früherer Arbeiten des Verfassers[1]).

Es wurde dabei nachgewiesen (Mai 1932), daß das Kontinuum weitgehend depolarisiert war und daß die Meßresultate quantitativ in guter Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie von Manneback[2]) stehen. Es wurde bei diesen Untersuchungen immer das Intensitätsverhältnis der Flügel zur Mitte der Rayleigh-Linie gemessen und mit Hilfe eines Nicols wurde dies Verhältnis für die beiden Komponenten σ und π festgelegt. Es wurden in dieser Weise die Flüssigkeiten Toluol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff untersucht, deren Streustrahlung stark polarisiert ist. Die schwache Polarisation des Kontinuums machte sich in sämtlichen Fällen gut bemerkbar, indem in der σ-Richtung das Kontinuum relativ zur Linienmitte viel stärker war als in der π-Richtung. Das Kontinuum der σ-Komponente war viel „breiter" als dasjenige der π-Komponente. Fig. 3 gibt zwei Photometerkurven der bei diesen ersten Versuchen in 1932 erhaltenen σ- und π-Komponenten für die Quecksilberlinie 4047 in CCl_4 wieder. Die Expositionszeiten der beiden Komponenten sind so einreguliert, daß die Mitte der Rayleigh-Linie in beiden Fällen ungefähr dieselbe Schwärzung erhielt.

Die σ-Komponente muß dann wegen des niedrigen Depolarisationsgrades bedeutend länger als die π-Komponente exponiert werden, wodurch das σ-Kontinuum dasjenige der π-Komponente recht stark überwiegt.

[1]) B. Trumpy, D. Kgl. N. V. S. Forh. **5**, Nr. 16, 18, 47, 1932; **6**, Nr. 44, 1933. — [2]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.

Dies geht aus der Fig. 3 klar hervor. Durch Messung des Intensitätsverhältnisses von Kontinuum und Linienmitte kann man jetzt bei bekanntem Depolarisationsgrad der Rayleigh-Linie den ϱ-Wert des Kontinuums berechnen. Das haben wir auch in diesen Arbeiten getan und

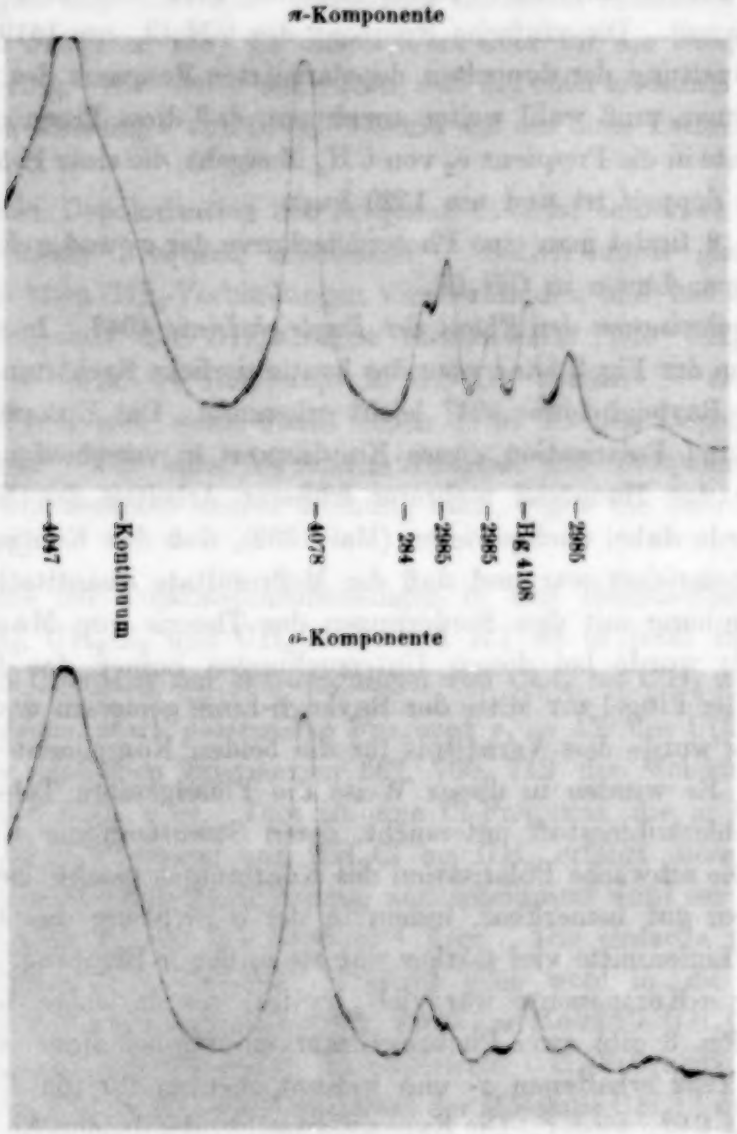


Fig. 2. Photometerkurven einiger σ- und π-Komponente.

wir fanden für das Kontinuum in Aceton $\varrho = 0{,}6$ bis $0{,}75$, in Toluol $\varrho = 0{,}73$ bis $0{,}84$. Dabei haben wir die in der Literatur vorliegenden ϱ-Werte der Streustrahlung benutzt, und da diese Werte wohl recht ungenau sind und auch nicht für die Linienmitte gelten, wird dadurch für den Wert unserer ersten Versuche als quantitativer Messungen eine Grenze gesetzt.

In der letzten der oben zitierten Arbeiten haben wir dann mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung unter Anwendung eines Wollaston-Prismas den Depolarisationsgrad des Kontinuums nach

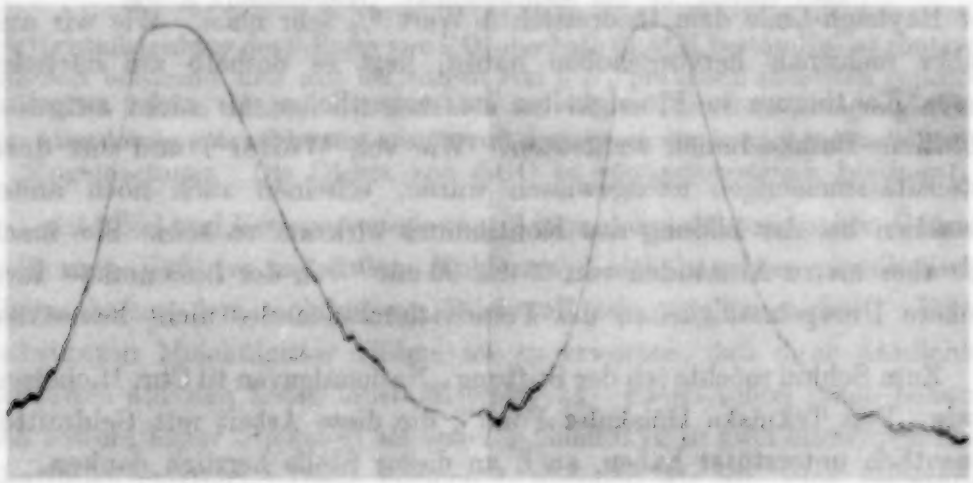


Fig. 3. σ- und π-Komponente der Rayleigh-Linie 4047 in CCl_4 mit Kontinuum.

Streuung in Aceton und Toluol nochmals gemessen. Dabei kann der ϱ-Wert des Kontinuums direkt bestimmt werden, ohne auf ältere Messungen der ϱ-Werte der Rayleigh-Strahlung aufzubauen.

Wir haben in dieser Weise gezeigt, daß der Depolarisationsgrad des Kontinuums um die Quecksilberlinie 4047 in *Aceton* und *Toluol* sehr nahe den Wert $^6/_7 = 0{,}86$ hat, daß also eine gute Übereinstimmung zwischen der Theorie von Placzek und Teller[1]) für die Rotations-Raman-Linien mehratomiger Moleküle und den experimentellen Resultaten über das Kontinuum in Flüssigkeiten besteht. Inzwischen ausgeführte Messungen von Rousset[2]) an *Benzol*, *Essigsäure* und *Tetrachlorkohlenstoff* liefern sehr nahe dasselbe Resultat.

Tabelle 2.

cm^{-1}	Rotverschoben	Blauverschoben
20	0,87	0,86
30	0,87	0,87
40	0,86	0,86
50	0,85	0,83
60	0,87	0,83
80	0,80	0,82

[1]) G. Placzek u. E. Teller, ZS. f. Phys. **81**, 209, 1933. — [2]) A. Rousset, Journ. de phys. et le Radium **7**, 555, 1932.

In Tabelle 2 geben wir die in CH_2Cl_2 gefundenen ϱ-Werte des Kontinuums der Rayleigh-Linie 4047 in verschiedenen Abständen $\Delta\nu$ (cm^{-1}) von der Linienmitte.

Wie wir sehen, liegen die ϱ-Werte des Kontinuums auf beiden Seiten der Rayleigh-Linie dem theoretischen Wert $^6/_7$ sehr nahe. Wie wir auch früher mehrmals hervorgehoben haben, liegt es deshalb am nächsten, dieses Kontinuum in Flüssigkeiten im wesentlichen als nicht aufgelöste Rotations-Raman-Linien zu deuten. Wie von Weiler[1]) und uns durch Intensitätsmessungen nachgewiesen wurde, scheinen auch noch andere Ursachen bei der Bildung des Kontinuums wirksam zu sein. Sie macht sich aber bis zu Abständen von 60 bis 80 cm^{-1} von der Linienmitte durch größere Unregelmäßigkeiten des Polarisationszustandes nicht bemerkbar.

Zum Schluß möchte ich der Stiftung „Nationalgaven til Chr. Michelsen" sowie „Den Tekniske Höiskoles Fond", die diese Arbeit mit Geldmitteln wesentlich unterstützt haben, auch an dieser Stelle herzlich danken.

Trondheim, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1934.

---

[1]) J. Weiler, ZS. f. Phys. **68**, 782, 1931.

Die Struktur der β-Form des festen Kohlenoxyds.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1934.)

Die Kristallstruktur der β-Form von CO (oberhalb 61,5° K beständig) ist röntgenometrisch bestimmt und mit derjenigen von β-N_2 praktisch identisch gefunden. In beiden Fällen führen die Moleküle im Gitter Rotationsbewegungen aus. Die Anordnung entspricht nur annähernd derjenigen der hexagonalen dichtesten Kugelpackung. Die Dichte von β-CO ist röntgenometrisch bestimmt.

§ 1. Ziel und Versuchsanordnung. Aus molekulartheoretischen Gründen weiß man, daß das molekulare Kohlenoxyd sich in seinen physikalischen Eigenschaften dem molekularen Stickstoff sehr ähnlich verhält. Da die Substanzen Molekülgitter bilden, ist zu erwarten, daß diese Ähnlichkeit sich auch auf den festen Zustand erstreckt. Es ist schon lange bekannt, daß sowohl fester Stickstoff als festes Kohlenoxyd in zwei allotropen Modifikationen existiert. Diese Formen bezeichnen wir für beide Substanzen mit α und β, wo die α-Form der tieferen Temperatur entspricht. Die Umwandlungstemperatur ist für Stickstoff 35,5° K, für Kohlenoxyd liegt sie bei der bedeutend höheren Temperatur von 61,5° K. Der Schmelzpunkt von CO liegt bei 68,2° K.

Im Jahre 1929 wurde eine vollständige Bestimmung der Kristallstruktur von α-Stickstoff durchgeführt[1]). Kurz danach wurde die Struktur von α-Kohlenoxyd bestimmt, und es zeigte sich, daß die Anordnung der Moleküle mit derjenigen des α-Stickstoffs praktisch identisch ist. Die Raumgruppe ist T^4. Die einzelnen Atome haben feste Lagen, und die molekularen Achsen fallen mit den für die Raumgruppe charakteristischen trigonalen Achsen zusammen. Die Richtigkeit dieser Struktur wurde kürzlich von Ruhemann[2]) bestätigt.

Aus verschiedenen Gründen bietet die Strukturbestimmung von β-Stickstoff erhebliche Schwierigkeiten, welche jedoch überwunden wurden, und im Jahre 1932 gelang es Ruhemann (l. c.) und etwa gleichzeitig und unabhängig von ihm dem Verfasser[3]), zu zeigen, daß β-Stickstoff eine hexagonale Struktur mit einem Achsenverhältnis hat, welches annähernd demjenigen einer dichtesten Kugelpackung entspricht.

Der Verfasser konnte außerdem noch zeigen, daß die einzelnen Atome im β-Stickstoff keiner festen Lage im Gitter zugeschrieben werden können. Die molekularen Achsen haben keine durch die Raumgruppe vorgeschrie-

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929; **61**, 185, 1930. — [2]) M. Ruhemann, ebenda **76**, 368, 1932. — [3]) L. Vegard, ebenda **79**, 471, 1932.

benen Richtungen, sondern sie sind mehr oder weniger willkürlich zerstreut. Dieser Befund wurde so gedeutet, daß im β-Stickstoff die Moleküle entweder rotieren oder gewisse Präzisionsbewegungen ausführen.

Es tritt nun die Frage auf, ob auch die β-Form für die Strukturen von Stickstoff und Kohlendioxyd übereinstimmen. Die Strukturbestimmung für β-Kohlenoxyd ist vielleicht noch schwieriger als für β-Stickstoff, indem für β-Kohlenoxyd der Umwandlungspunkt viel höher und recht nahe dem Schmelzpunkt liegt und somit der Existenzbereich von β-Kohlenoxyd viel kleiner ist und eine genauere Regulierung der Versuchsbedingungen fordert.

Es zeigte sich indessen, daß die Versuchsanordnung, welche für die Strukturbestimmung von β-Stickstoff benutzt wurde, auch für β-Kohlenoxyd gut geeignet war. Diese Anordnung ist in der früher zitierten Arbeit über β-Stickstoff beschrieben, und sie gestattet den Dampfdruck des auf dem Stäbchen niedergeschlagenen festen Stickstoffs zu messen. Aus früheren sorgfältigen Untersuchungen[1]) kennt man die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck, und wir haben deshalb die Vorrichtung für Dampfdruckmessungen als Thermometer benutzt, welches direkt die Temperatur des Niederschlags angibt.

Der Dampfdruck am Umwandlungspunkt und am Schmelzpunkt ist 25,2 bzw. 117 mm Hg. Wir haben auf einen Dampfdruck in der Umgebung von 60 mm reguliert, was einer Temperatur von etwa 65^0 K entspricht. Die Anordnung für die Temperaturregulierung ist auch in der erwähnten Abhandlung beschrieben. Dem kurzen Kupferzylinder, an dem das dünne Kupferstäbchen befestigt war, konnte mittels des elektrischen Stromes Wärme in beliebiger kleiner Menge zugeführt werden. Die Temperatur dieses Kupferzylinders wurde mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen.

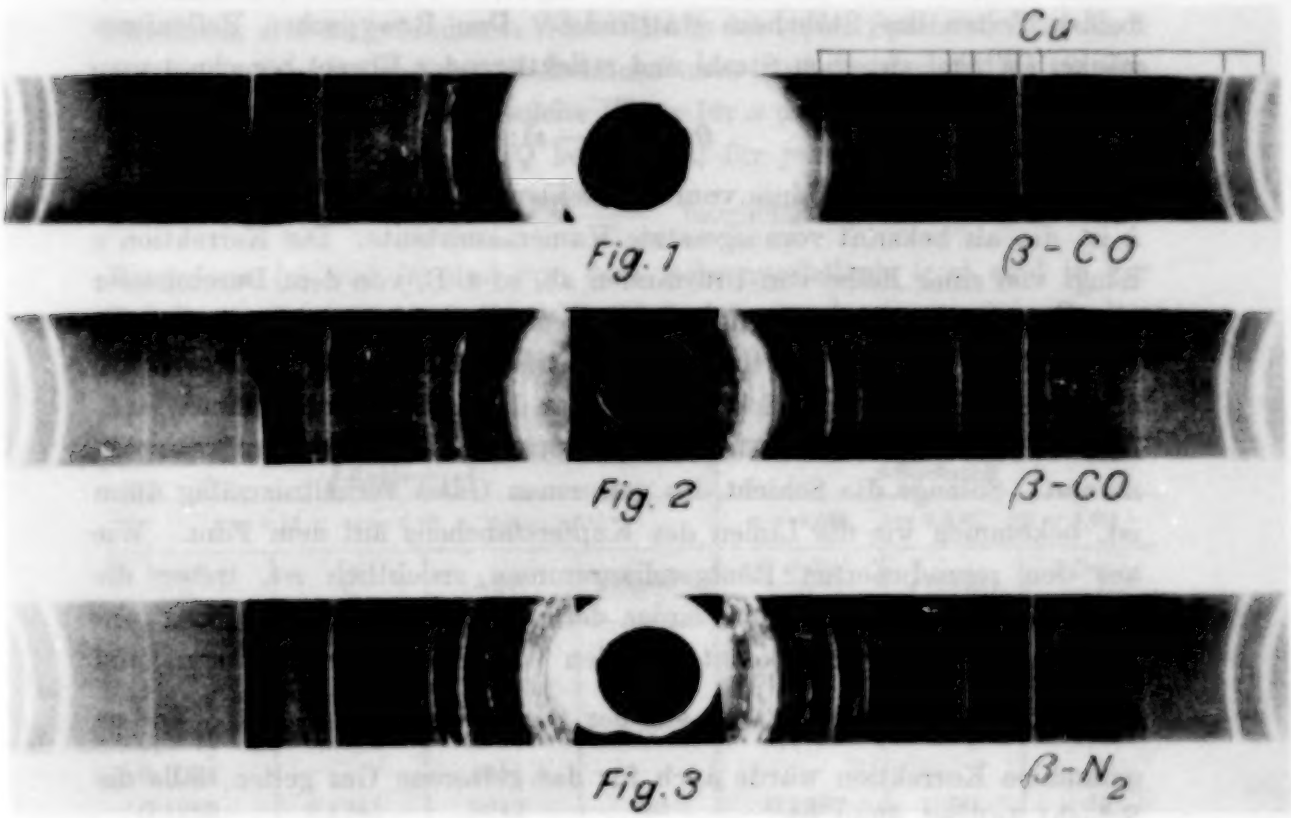
§ 2. Die Herstellung der Röntgendiagramme. Nach dem Einfüllen des flüssigen Wasserstoffs wurde eine passend berechnete Menge von CO-Gas auf dem kleinen Stäbchen kondensiert. Die Temperatur des Kupferzylinders wurde so reguliert, daß der Dampfdruck des Niederschlags eine passende Höhe erhielt, und man wartete, bis sowohl die Temperatur des Kupferzylinders als auch die Dampfdruckhöhe sich unverändert hielten. Das Kupferstäbchen befindet sich in der Achse einer für den besonderen Zweck konstruierten Röntgenkamera, und der Niederschlag wurde mit Strahlen von einer Kupferantikathode bestrahlt.

Nach einigen Vorversuchen gelang es am 1. Dezember 1933, ein Pulverdiagramm in sechsstündiger Expositionszeit aufzunehmen. Während der

[1]) Vgl. z. B. Klaus Clusius u. Wolfgang Teske, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 135, 1929.

Exposition wurde der Niederschlag mehrmals umgewandelt, um möglichst zusammenhängende Linien auf dem Diagramm zu erhalten. Die Umwandlung konnte einfach und schnell durch Ausschalten des Heizstromes für den Kupferzylinder bewirkt werden, wodurch der Niederschlag bald unter den Umwandlungspunkt abgekühlt wurde. Dann schloß man den Heizstrom wieder und der richtige Dampfdruck stellte sich wieder ein. Die ganze Operation dauerte nur etwa fünf Minuten.

Das Diagramm (Fig. 1) zeigte außer den Linien des Kupferstäbchens einige gut meßbare Linien von β-Kohlenoxyd. Leider war etwas Licht



in die Kamera eingedrungen, wodurch die Mitte des Films geschwärzt wurde, und die sehr wichtigen Linien kleiner Ablenkungswinkel waren deshalb nicht beobachtbar.

Die so erhaltenen CO-Linien stimmten sehr gut mit denjenigen von β-Stickstoff überein. Um die Übereinstimmung sicher festzustellen, wurde am 15. Dezember eine zweite Röntgenaufnahme mit $4^1/_2$stündiger Exposition gemacht. Jede halbe Stunde wurde eine Umwandlung vorgenommen. Dieser Film (Fig. 2) zeigt die starken Linien kleiner Ablenkungswinkel, welche auch für β-Stickstoff so charakteristisch sind. Auch für β-Kohlenoxyd

erkennt man, daß die Intensität der Linien mit wachsendem Ablenkungswinkel sehr schnell abnimmt. Trotzdem die Linien geringer Ablenkungswinkel äußerst stark sind, finden wir keine Linien mit Ablenkungswinkel größer als 60^0 oder Glanzwinkel größer als 30^0.

§ 3. Auswertung der Diagramme. Die Übereinstimmung zwischen dem Röntgendiagramm von β-Kohlenoxyd und β-Stickstoff fällt sofort durch den Vergleich der Aufnahme Fig. 2 von β-Kohlenoxyd mit dem Diagramm (Fig. 3) von β-Stickstoff in die Augen. Bei der Deutung und Ausmessung der Röntgendiagramme müssen wir beachten, daß für kleine Ablenkungswinkel Parasitärlinien auftreten, die darauf beruhen, daß Reflexion von beiden Seiten des Stäbchens stattfindet. Den Braggschen Reflexionswinkel (Winkel zwischen Strahl und reflektierender Ebene) berechnet man aus der Formel:

$$\vartheta = k\,(l - \varepsilon); \qquad (1)$$

l ist der Abstand der Linie vom Filmzentrum (oder die doppelte Länge), k ist die als bekannt vorausgesetzte Kamerakonstante. Die Korrektion ε hängt von einer Reihe von Umständen ab, so z. B. von dem Durchmesser und der Dichte des Stäbchens, der Geometrie des Strahlengangs, den Dimensionen der Kameras und der exzentrischen Lage des Stäbchens. Im allgemeinen ist ε eine Funktion von l, die man durch Versuche bestimmen muß.

In unserem Falle haben wir die Korrektion in folgender Weise bestimmt. Solange die Schicht des gefrorenen Gases verhältnismäßig dünn ist, bekommen wir die Linien des Kupferstäbchens auf dem Film. Wie aus den reproduzierten Röntgendiagrammen ersichtlich ist, treten die Kupferlinien deutlich auf und einige der stärkeren sind in der Figur angegeben. Für jede Linie kennt man den Winkel ϑ; l wird gemessen, und die Korrektion berechnet man aus der Gleichung $\varepsilon = \left(l - \frac{\vartheta}{k}\right)$. Die so gefundene Korrektion würde auch für das gefrorene Gas gelten, falls die Schicht äußerst dünn ist.

Bei diesen Versuchen ist es aber recht schwierig, die Wirkung der Schichtdicke in Rechnung zu ziehen, denn das Celluloidröhrchen, welches das Kupferstäbchen umgibt, verhindert die Messung der Schichtdicke. Wir haben deshalb sowohl für β-Stickstoff als für β-Kohlenoxyd die mit Hilfe der Kupferlinien berechneten Korrektionen angewendet. In dieser Weise sollte man für die beiden Substanzen recht gute Relativwerte bekommen. Die absolute Größe der Abmessungen der Elementarzelle wird aber wegen der Unsicherheit, die noch an der Korrektionsbestimmung haftet, mit etwas größeren Fehlern behaftet sein können.

Systematische Versuche werden jetzt bei uns ausgeführt, um den Einfluß der Schichtdicke auf die Filmkorrektion zu bestimmen. Hoffentlich werden wir dann später die Genauigkeit unserer Messungen noch weiter treiben können. Wenn man die schon früher durchgeführte Deutung des β-Stickstoffs ausnutzt, findet man leicht, daß auch für β-Kohlenoxyd die Linien einer hexagonalen Elementarzelle zuzuordnen sind. Für die hexagonale Zelle gilt bekanntlich:

$$\frac{3\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2}\left\{h^2 + k^2 + \frac{3}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2\right\} = Q. \qquad (2)$$

Die linke Seite dieser Gleichung läßt sich aus den beobachteten Winkeln berechnen, und die gefundenen Werte sind in der ersten Spalte von Tabelle 1 gegeben. Die Indizes der Reflexionsebenen sind in der dritten Spalte aufgeführt. Man sucht jetzt solche Werte für a und c, daß die rechte Seite der Gleichung (2) (kurz mit Q bezeichnet) für jede Linie mit bekannten Indizes $(h\,k\,l)$ die Werte von $\frac{3\sin^2\vartheta}{\gamma^2}$ möglichst gut wiedergibt. Die Werte von (a) und (c) und von dem Achsenverhältnis (c/a) sind in der Tabelle 1 mitgeteilt, und die Q-Werte findet man in der zweiten Spalte. Die aus dem Diagramm geschätzten Intensitäten sind in der vierten Spalte aufgeführt.

Tabelle 1.

β-Kohlenoxyd				β-Stickstoff		
$a = 4{,}11$, $c = 6{,}79$, $c/a = 1{,}651$				$a = 4{,}039$, $c = 6{,}670$, $c/a = 1{,}651$		
$\frac{3\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$	Q	$h\,k\,i\,l$	J (beob.)	$\frac{3\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$	J (beob.)	J (ber.) $\gamma = 80^0$
0,0631	0,0591	$10\bar{1}0$	[1])	0,0608	50	24
0,0686	0,0650	0002	50			24
0,0781	0,0753	$10\bar{1}1$	100	0,0750	100	100
0,1074		$10\bar{1}2\,\beta$				
0,1265	0,1241	$10\bar{1}2$	20	0,1287	20	17
0,1501		$11\bar{2}0\,\beta$				
(0,1544)?	(0,1462)	(0003)	(5)			2
0,1767	0,1772	$11\bar{2}0$	15	0,1807	30	16
0,2086	0,2053	$10\bar{1}3$	15	0,2130	20	15
0,2434	0,2422	$11\bar{2}2$	20	0,2481	20	16
	0,2525	$20\bar{2}1$		0,2724	10	11
(0,2716)?	(0,2599)	(0004)	(2)			2
0,2969	0,3013	$20\bar{2}2$	5			4
0,3216	0,3190	$10\bar{1}4$	6	0,3438	5	
	0,3234	$11\bar{2}3$				2

[1]) Die Linie $(10\bar{1}0)$ fällt mit der Parasitärlinie von $(10\bar{1}1)$ zusammen.

In der Tabelle 1 sind für β-Kohlenoxyd die beiden Linien (0003) und (0004) als beobachtet angegeben. Sie sind aber äußerst schwach, und jede Linie ist nur auf einem der beiden Röntgendiagramme beobachtet. Das Vorkommen dieser Linien ist wahrscheinlich, aber nicht mit Sicherheit festgestellt. Die Ausmessungen sind auch weniger genau. Läßt sich ihre Realität bei weiteren Versuchen bestätigen, würde dies gewisse Änderungen in den gefundenen Korrektionen und in den Werten von (a) und (c) verursachen.

Auf der rechten Seite der Tabelle 1 sind einige Daten aus der früheren β-Stickstoffbestimmung aufgeführt. Ein Vergleich der beiden Substanzen zeigt, daß β-Kohlenoxyd die größere Elementarzelle und infolgedessen die geringere Dichte hat. Die aus den Röntgendaten berechneten Dichten und die zugehörigen Temperaturen sind für die α- und β-Formen in der Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

	Dichte	Temperatur
β-Stickstoff	0,982	45° K
β-Kohlenoxyd	0,929	65° K
α-Stickstoff	1,0265	20° K
α-Kohlenoxyd	1,0288	20° K

In derselben Weise wie für β-Stickstoff kann man zeigen, daß die einzelnen Atome eines Moleküls keine festen, durch die Raumgruppe bestimmten Lagen haben. Sollten bei der hexagonalen Anordnung die Atome bestimmte Lagen haben, so würde die Intensität der Linie (1013) schwächer werden müssen. Diese Linie tritt aber in erheblicher Stärke auf.

Die Reflexion findet statt, als ob die Zentren der beiden Atome im Molekül in demselben Punkt vereinigt wären, und deshalb werden die Intensitäten von β-Kohlenoxyd und β-Stickstoff durch genau dieselben Formeln berechnet[1]).

Da die Lage der einzelnen Atome nicht festgelegt ist, müssen wir die Struktur durch die Lage des Molekülschwerpunktes charakterisieren; die Struktur hat nur einen Parameter (Freiheitsgrad). Diesen Parameter erhält man, wenn man sich vorstellt, daß die beiden Atome zusammenfallen, so daß die Parameter der einzelnen Atome (α und β) gleich γ zu setzen sind.

Eine hexagonale dichteste Kugelpackung würde den Werten $\gamma = 90^0$ und $c/a = 1{,}633$ entsprechen. Für die beiden Substanzen ist c/a etwas

[1]) Vgl. L. Vegard, ZS. f. Phys. **79**. 480, 1932.

größer und die Struktur weicht von derjenigen der dichtesten Kugelpackung ein wenig ab. Es ist darum auch nicht mehr zu erwarten, daß γ genau gleich 90^0 sei. In der Tat würde $\gamma = 90^0$ Intensitäten ergeben, welche mit den Beobachtungen in Widerspruch ständen. Z. B. berechnet man für die Linie (0003) die Intensität 0, während diese Linie wahrscheinlich auf dem β-Kohlenoxyddiagramm vorkommt. Außerdem würde $\gamma = 90^0$ für die Linie $(20\bar{2}2)$ eine bedeutend größere Intensität als für die Doppellinie $(10\bar{1}4)$, $(11\bar{2}3)$ ergeben, während tatsächlich das umgekehrte stattfindet. Gerade wie für β-Stickstoff liefert $\gamma = 80^0$ eine recht befriedigende Übereinstimmung. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Intensitäten sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 aufgeführt, und wir sehen, daß die Werte auch recht gut die Intensitätsverteilung von β-Kohlenoxyd wiedergeben.

Das β-Kohlenoxyd hat also wesentlich dieselbe Struktur wie β-Stickstoff. In beiden Substanzen führen die Moleküle Rotationsbewegungen aus. Die Moleküle ordnen sich annähernd in einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung an.

Die Abweichung von der dichtesten Kugelpackung läßt sich auf Grundlage von Röntgendaten nicht weiter erklären. Sie hängt irgendwie damit zusammen, daß die Rotationsachsen sich nicht gleichmäßig auf alle Richtungen verteilen. Die molekularen Elemente sind dementsprechend auch nicht im Mittel genau kugelsymmetrisch.

Bei der Durchführung dieser Untersuchung haben mir die Herren cand. mag. S. Stensholt und cand. real. Th. Ringdal in vorzüglicher Weise geholfen, und ich möchte dafür meinen besten Dank aussprechen.

Ich möchte auch gern erwähnen, daß „Statens Forskningsfond" diese Untersuchungen mit den notwendigen Geldmitteln unterstützt hat.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Polarisation der Elektronen an freien Atomen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1934.)

Schnelle Elektronen von 20 bis 160 kV werden zweimal um 90° an Thalliumdampf gestreut. Hierbei wird eine unsymmetrische Reflexion im Sinne einer Polarisation der Elektronen gefunden. Der Anstieg der Polarisation mit der Strahlgeschwindigkeit wird mit der Mottschen Theorie verglichen (Fig. 3).

1. Aufgabestellung. Der Nachweis einer Polarisation freier Elektronen konnte bisher mit zwei verschiedenen Versuchsverfahren geführt werden:

a) Streuung um 90° und Durchstrahlung einer dünnen Folie [1]).

b) Zweimalige Streuung um 90° [2]). Hierbei beträgt die Polarisation für Gold nach den Versuchen von Dymond [3]) 1,70% bei 70 kV und steigt, wie der Verfasser nachgewiesen hat, auf 3 bis 4% bei 130 kV und auf 9 bis 10% bei 250 kV.

Eine theoretische Behandlung der Elektronenpolarisation hat Mott [4]) auf der Grundlage der Diracschen Wellenmechanik gegeben. Die unter b) angeführten Experimente weichen in zweierlei Hinsicht von der Theorie ab. Einmal ist der Absolutwert der Polarisation wesentlich kleiner gefunden worden, zum anderen ist der Gang mit der Strahlgeschwindigkeit verschieden zwischen Theorie und Experiment (s. hierzu Abschnitt 4).

Eine solche Übereinstimmung wird man auch gar nicht unmittelbar erwarten dürfen, da die Rechnungen für die Streuung am Atomkern durchgeführt sind, während wir es im Experiment mit Einzelstreuung und auch mit Mehrfachstreuung an gittergebundenen Atomen zu tun haben. Ein Vergleich mit der Theorie wird sich vielleicht besser durchführen lassen, wenn man die gittergebundenen Atome durch freie Atome eines Metalldamptes ersetzt. Ausgehend von dieser Fragestellung beschäftigt sich die vorliegende Untersuchung mit der zweimaligen 90°-Streuung schneller Elektronen an Thalliumdampf [5]) mit dem Ziel, die Abhängigkeit der Polari-

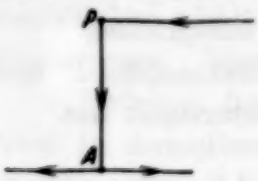


Fig. 1. Schema der Elektronenstreuung. *P* = Polarisator. *A* = Analysator.

[1]) E. Rupp, Phys. ZS. **33**, 158, 1932. Neue Versuche von W. Groth, Hamburg, bei 195 kV mit einem Wolframspiegel als Polarisator und einer Goldfolie als Analysator erbrachten ebenfalls den Nachweis einer Polarisation. — [2]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 642, 1932. — [3]) E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 638, 1932. — [4]) N. F. Mott, ebenda (A) **135**, 429, 1932. — [5]) Thallium wurde gewählt, weil seine Ordnungszahl (81) sich wenig von der für Gold (79) unterscheidet.

sation von der Strahlgeschwindigkeit zu ermitteln. Das Schema der Elektronenstreuung zeigt die Fig. 1. Die Versuche sind insofern relativ, als angenommen wird, daß bei 20 kV keine Polarisation größer als die Versuchsfehler, vorliegt.

2. Beschreibung der Versuchsanordnung. Die Versuchsröhre ist in der Fig. 2 dargestellt. Sie besteht aus zwei gleich gebauten Hochvakuum-

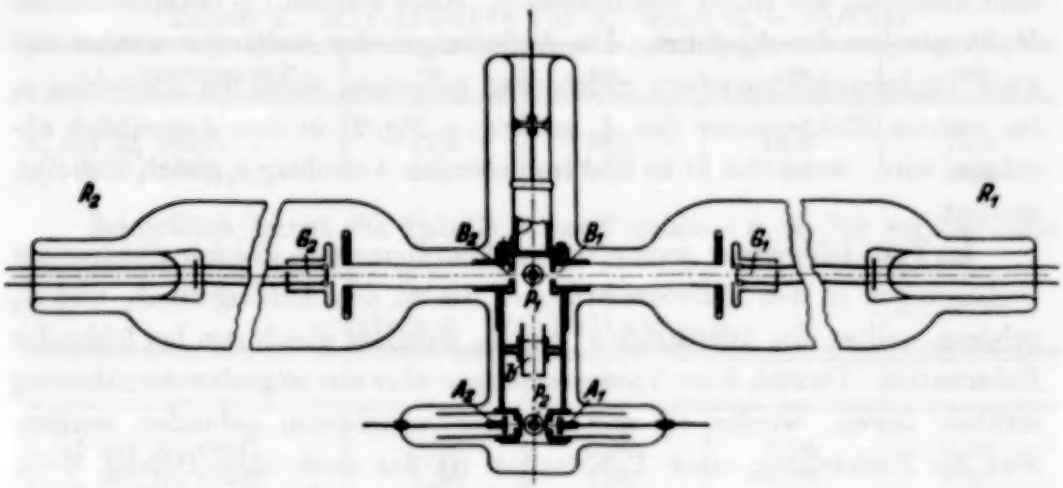


Fig. 2. Versuchsröhre, halbschematisch.

röhren R_1 und R_2. Die Elektronen treffen, einmal vom Glühdraht G_1 ausgehend, durch die Blende B_1 (Rundblende 1 mm Durchmesser) auf den Dampfstrahl P_1 auf. Das andere Mal wird G_1 geerdet und die Elektronen kommen von G_2 durch B_2. Dementsprechend wird man bei unsymmetrischer Streuung einmal im Auffänger A_1 die größere Elektronenmenge erwarten, das andere Mal im Auffänger A_2. Die Blenden b, die die Richtung der an P_1 gestreuten Elektronen zum Dampfstrahl P_2 festlegen, haben 0,3 mm Durchmesser und 20 mm Abstand. Der Abstand $P_1 P_2$ beträgt 80 mm.

Der Thalliumdampf an P_1 und P_2 wird in je einem nach unten gehenden Ansatz der Röhre durch Erhitzen des metallischen Tl mittels je eines elektrischen Ofens erzeugt. Er tritt durch eine Metalldüse von 0,5 mm Durchmesser in das Vakuum ein. In einem Abstand von 5 mm von der Düse wird der Dampf an einem eingeschmolzenen Kupferrohr kondensiert, das mit flüssiger Luft gefüllt ist[1]). Durch Regulierung der (nicht gemessenen) Temperatur des flüssigen Tl kann der Dampfstrahl längere Zeit konstant

[1]) Die Ausführung ist ähnlich wie von W. Kluge und dem Verfasser in ZS. f. Phys. **77**, 84, 1932 beschrieben.

gehalten werden, ohne daß das Hochvakuum der Röhre zusammenbricht[1]). Allerdings war es nicht möglich, Spannungen von 200 kV und mehr an der Röhre zu halten. Die Kappen vor den Auffängern A_1 und A_2 haben eine Öffnung von 2 mm, auf jeder Öffnung liegt eine Goldfolie derselben Dicke, um Elektronen mit beträchtlichen Geschwindigkeitsverlusten von den Faraday-Käfigen[2]) abzuhalten. Die Meßanordnung und das Meßverfahren sind dieselben wie früher beschrieben[3]). Auch wurden die entsprechenden Meßkontrollen durchgeführt. Die Aufladungen der Auffänger werden mit zwei Einfadenelektrometern gleichzeitig gemessen, wobei der Ausschlag a_1 im rechten Elektrometer (zu A_1 gehörig, s. Fig. 2) in dem Augenblick abgelesen wird, wenn das linke Elektrometer den Ausschlag a_2 gleich 20,0 Skt. anzeigt.

Im Falle fehlerfreier geometrischer Anordnung und gleicher elektrischer Bedingungen in den Meßvorrichtungen, die zu den Auffängern A_1 und A_2 gehören, sollten die Ausschläge a_1 und a_2 einander gleich sein bei fehlender Polarisation. Da sich diese Voraussetzungen aber nur in grober Annäherung erfüllen lassen, werden a_1 und a_2 stets verschieden gefunden werden. Für die Feststellung einer Polarisation ist das auch ohne Belang, denn hierbei kommt es lediglich auf das Verhältnis von a_1 zu a_2 an. Zeigt das Verhältnis a_1/a_2 für die Röhre R_1 einen Gang mit der Strahlgeschwindigkeit, so wird man daraus aber noch nicht mit Sicherheit auf eine Polarisation schließen dürfen, da man damit rechnen muß, daß der Strahl sich in irgendeiner Weise unsymmetrisch verlagern kann bei geänderter Strahlgeschwindigkeit. Findet man nun mit der Röhre R_2 annähernd den entsprechenden Gang von a_1/a_2 wieder, so lassen sich die Fehler, die infolge falscher geometrischer Anordnung und veränderter elektrischer Meßbedingungen entstanden sind, eliminieren, indem man den Mittelwert von a_1/a_2 für die beiden Röhren R_1 und R_2 bildet.

3. Meßergebnisse. Zur Übersicht über die Meßgenauigkeit bringt die Tabelle 1 eine Meßreihe für die Ausschläge a_1, die mit der Röhre R_1 bei 160 kV erhalten wurden, wenn $a_2 = 20{,}0$ Skt.

Tabelle 1. Elektrometerausschläge a_1 bei 160 kV.

a_1 (Skt) . .	19,2	19,0	18,6	18,9	19,2	19,2	19,4	19,2	19,2	19,0

[1]) In Vorversuchen wurde Hg-Dampf an Stelle des Tl verwendet, doch ließ sich trotz des nahen Abstandes zwischen der Düse und dem Kupferkühler kein Hochvakuum aufrechterhalten. — [2]) Die Konstruktion der Käfige in dieser und in der vorhergehenden Untersuchung ist dieselbe wie bei W. Boas und E. Rupp, Ann. d. Phys. **7**, 985, 1930 beschrieben. — [3]) E. Rupp, ZS. f. Phys. **79**, 642, 1932.

In der Tabelle 2 sind die Mittelwerte für a_1 aus 15 bis 20 Meßreihen bei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten zusammengestellt, die einmal mit der Röhre R_1, das andere Mal mit R_2 gemessen wurden. Die Versuchsfehler, die infolge Ablesefehler und Schwankungen des einen Dampfstrahls gegenüber dem anderen entstehen, sind in dieser Tabelle und in der folgenden nicht aufgenommen, sie werden aber in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 2. Mittelwerte für a_1, wenn $a_2 = 20{,}0$ Skt.

Spannung (kV):	20	80	130	160
a_1 mit R_1 (Skt) . . .	17,2	18,0	18,8	19,0
a_1 mit R_2 (Skt) . . .	21,3	20,4	19,6	19,4

Schließlich bringt die Tabelle 3 das Verhältnis a_1/a_2 für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten.

Tabelle 3. Verhältnis a_1/a_2.

Spannung (kV):	20	80	130	160
a_1/a_2 mit R_1 (Skt) . .	0,86	0,90	0,94	0,95
a_1/a_2 mit R_2 (Skt) . .	1,06	1,02	0,98	0,97

Aus dieser Tabelle erkennt man: 1. Bei 20 kV ist a_1/a_2 infolge fehlerhafter Anordnung nicht gleich 1,00, wie theoretisch zu erwarten wäre, sondern für R_1 kleiner und für R_2 größer als 1. 2. Für die Röhre R_1 steigt das Verhältnis a_1/a_2 mit wachsender Strahlgeschwindigkeit an, für die Röhre R_2 hingegen sinkt es mit der Strahlgeschwindigkeit ab. Dieser Gang liegt im Sinne einer Polarisation, denn bei den Versuchen mit R_1 ist eine Zunahme der Elektronenmenge im Auffänger A_1 (Ausschlag a_1) mit steigender Strahlgeschwindigkeit relativ zu A_2 zu erwarten, während bei den Versuchen mit R_2 das Umgekehrte gilt.

Um die Polarisation P bei der Spannung V relativ zu $P = 0{,}0$ bei 20 kV zu erhalten, muß man für die Röhre R_1 $(a_1/a_2)_V$ durch $(a_1/a_2)_{20\,\mathrm{kV}}$ dividieren, während für die Röhre R_2 $(a_1/a_2)_{20\,\mathrm{kV}}$ durch $(a_1/a_2)_V$ dividiert wird. Die Werte für P in Prozenten sind ebenso wie die Mittelwerte für beide Röhren in der Tabelle 4 zusammengestellt unter Angabe der oben bezeichneten Versuchstehler.

Tabelle 4. Polarisation P bei verschiedenen Spannungen. $P_{20\,\mathrm{kV}} = 0{,}0$.

Spannung (kV):	20	80	130	160
$P(R_1)$ (%)	0,0	$4{,}6 \pm 1{,}5$	$9{,}2 \pm 1{,}8$	$10{,}2 \pm 2{,}8$
$P(R_2)$ (%)	0,0	$3{,}9 \pm 1{,}5$	$8{,}2 \pm 2{,}1$	$9{,}1 \pm 3{,}1$
P (Mittel) (%) . . .	0,0	$4{,}2 \pm 1{,}5$	$8{,}7 \pm 2{,}0$	$9{,}6 \pm 3{,}0$

Wie aus den Mittelwerten von P für beide Röhren ersichtlich ist, führen die Versuche zum Nachweis einer Polarisation, die mit wachsender Strahlgeschwindigkeit ansteigt. Die Versuchsfehler sind jedoch bei Verwendung des Metalldampfes wesentlich größer als bei den früheren Versuchen an Gold bei zweimal 90°-Streuung.

Versuche, die Polarisation durch magnetische Felder zu beeinflussen, scheiterten an der experimentellen Schwierigkeit, in Gegenwart des Tl-Dampfes das die magnetische Ablenkung kompensierende elektrische Feld konstant zu halten. Dieser Nachweis ist außerdem bei den früheren Versuchen an Gold unter nahezu denselben Versuchsbedingungen geführt worden.

4. Vergleich mit der Mottschen Theorie. In der Fig. 3 sind die früheren Ergebnisse bei der 90°-Streuung an Gold und die Werte aus dieser Untersuchung an Tl-Dampf zusammen mit der von Mott für Goldkerne berechneten theoretischen Kurve eingetragen. Die theoretische Kurve hat bei 127 kV ihren Höchstwert und fällt für noch höhere Spannungen langsam ab. Dieses wichtige Kennzeichen ist aus den experimentellen Werten nicht abzulesen, denn sowohl für Gold wie für Tl-Dampf steigt die Polarisation in dem untersuchten Bereich dauernd an mit wachsender Strahlgeschwindigkeit. Leider sind gerade für Tl-Dampf die Versuchsfehler so beträchtlich, daß man den genauen Kurvenverlauf nicht festlegen kann. Schließlich sind auch die Absolutwerte der theoretischen Kurve größer als die experimentellen Werte.

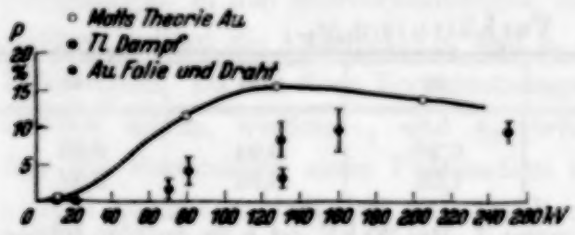


Fig. 3. Zusammenstellung der Polarisationsmessungen bei 90°-Streuung.

Bei einem Vergleich der Messungen für Gold und Thallium ist bemerkenswert, daß die Polarisation für die freien Tl-Atome deutlich größer ist als für die gittergebundenen Goldatome. Das dürfte sich nur zum geringen Teil durch das höhere Atomgewicht des Tl erklären. Vielmehr wird es damit zusammenhängen, daß an dem festen Golddraht (bzw. auch an der Folie) die Mehrfachstreuung der Elektronen eine größere Rolle spielt als an Tl-Dampf, und schließlich mag vielleicht auch die Gitterbindung des Goldes die Polarisation herabdrücken.

Streuung von Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff.

Von **P. C. Mukherjee** in Calcutta.

(Eingegangen am 7. Dezember 1933.)

Die Streudiagramme von Kohlenstoff aus Benzol und Campher, von Tierkohle, Koks und Gaskohle werden untersucht. Außer den bekannten Beugungsringen bei 24° 40′ und 42° 39′, deren Intensität in der oben gegebenen Reihenfolge der Stoffe steigt, wurde die zentrale Streuung vor und nach der Erhitzung der Stoffe auf 600° der Untersuchung unterzogen.

Einleitung.

Aus der Arbeit von Krishnamurti[1]) geht hervor, daß beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch amorphe Substanzen, wie Kohle, außer den gewöhnlichen Beugungsringen eine starke Streuung unter kleinen Winkeln, sogenannte zentrale Streuung, beobachtet wird. Ähnliche Ergebnisse fand er für assoziierte Flüssigkeiten. Prins[2]) hat sichergestellt, daß diese zentrale Streuung nicht nur bei assoziierten Flüssigkeiten auftritt, sondern auch, wenn auch nur sehr schwach, bei den nicht assoziierten Flüssigkeiten zu finden ist. Ferner untersuchte er die Beugung von Röntgenstrahlen durch schwere gelöste Teilchen und fand für kleine Winkel gegen den Primärstrahl höchst bemerkenswerte Ergebnisse. Eine erste Anwendung wurde auf in Wasser gelöste Jodionen und auf in Benzol gelöstes CCl_4 und CH_3J gemacht, wobei er, so lange die Lösung verdünnt war, starke zentrale Streuung durch die gelösten schweren Teilchen fand. Bei steigender Konzentration verschwand die Streuung unter kleinen Winkeln allmählich. Ich möchte in dieser kurzen vorläufigen Notiz einige interessante Einzelheiten über die zentrale Streuung berichten, die bei der röntgenographischen Untersuchung von Kohlenstoff verschiedenen Ursprungs beobachtet wurden. Das Augenmerk wurde vornehmlich auf Intensität und Ausdehnung der zentralen Streuung bei den verschiedenen Substanzen und auf die Abhängigkeit von der Vorbehandlung, über die bisher nichts bekannt war, gerichtet.

Versuchsanordnung.

Die Röntgenstrahlen stammten von einer zerlegbaren Shearerschen Röntgenröhre mit Cu-Antikathode, die bei 18 bis 20 kV betrieben wurde und einen gleichmäßigen Strom von etwa 4 mA aufwies. Der Röntgenstrahl

---

[1]) P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys. **5**, 473, 1930. — [2]) J. A. Prins, Nature **123**, 84, 1929.

durchsetzte dann ein fast 6 cm langes Bleirohr mit gleichmäßiger, 1 mm weiter axialer Bohrung. Dieser feine parallele Strahl fiel dann auf die streuende Substanz, die in eine Zelle von 1 mm Dicke und einigen 6 mm Durchmesser gepreßt war; Streusubstanz und Platte befanden sich in einer Kamera, die nach allen Seiten durch dicke Bleiplatten vor den außen gestreuten Röntgenstrahlen wohl verwahrt war. Es wurden Ilford-„Isozenith"-Platten mit Belichtungsdauern von 5 bis 6 Stunden benutzt.

1. *Kohlenstoff aus Benzol*, hergestellt durch Verbrennen reinen Merckschen Benzols und Auffangen des Rußes an einer in einiger Entfernung befindlichen Platte. Von den Beugungsringen ist der erste breit und intensiv, der zweite schwach und diffus. Außerdem findet sich starke zentrale Streuung bis zu $12^0\,32'$ und allgemeine Streuung bis zum ersten Ring. Die zentrale Streuung ist viel intensiver als das erste Beugungsmaximum. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen im zugedeckten Tiegel in der Bunsenflamme (Temperatur 600^0) wurde die Substanz im Exsikkator abgekühlt. Im starken Gegensatz zu der ersten Aufnahme geht das Bereich der zentralen Streuung nun auf $7^0\,54'$ zurück; ihre Intensität ist jetzt kleiner als die des ersten Ringes. Die Ringe werden schärfer und stärker, behalten aber ihre Breite.

2. *Kohlenstoff aus Campher*, durch Verbrennen gereinigten Camphers wie oben hergestellt. Dasselbe Ergebnis wie 1., nur ist die zentrale und allgemeine Streuung noch stärker; erstere erstreckt sich bis $13^0\,12'$. Erhitzen iefert dasselbe Ergebnis wie 1.

3. *Koks*, freundlichst von der „Oriental Gas Co., Calcutta, zur Verfügung gestellt, wurde fein gepulvert aufgenommen. Hier sind die Ringe äußerst scharf, und die zentrale Streuung, obgleich sie sich bis $7^0\,54'$ erstreckt, sehr schwach, viel schwächer als der erste Ring. Beim Erhitzen verschwindet nur die geringe allgemeine Streuung, die vorher bis zum ersten Ring sichtbar ist; aber weder die zentrale Streuung, noch die Beugungsringe weisen sichtbare Veränderungen auf.

4. *Gaskohle*, ebenfalls freundlichst von der genannten Gesellschaft geliefert. Anstatt sie zu pulvern, wurde ein 1 mm dickes Plättchen ausgeschnitten und an die Stelle der Messingzelle gebracht. Das Streudiagramm ist sehr charakteristisch. Es findet sich keine allgemeine Streuung, und die zentrale Streuung ist so schwach, daß man zweifeln kann, ob sie überhaupt vorhanden ist; die Ringe sind scharf und intensiv, noch über die des erhitzten Koks hinaus. Erhitzen ändert das Bild nicht.

5. *Tierkohle* von Merck. Die zentrale Streuung reicht bis $8^0\,41'$. Nach 28stündigem Erhitzen im Vakuum bei 600^0 C ist die zentrale Streuung, die sich immerhin noch bis $7^0\,8'$ erstreckt, sehr schwach und die Ringe sehr scharf und intensiv.

Die Wiederholung der Aufnahmen einiger Proben mit einer Hullschen Kamera lieferte dieselben Ergebnisse.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Ergebnisse.

Kohlenstoffart	Zentrale Streuung		Innerer Ring		Äußerer Ring	
	Normale Ausdehnung	Ausdehnung nach Erhitzen	Beugungswinkel Θ	Entsprechender Abstand	Beugungswinkel Θ	Entsprechender Abstand
1. Kohlenstoff aus Benzol	$12^0\,32'$	$7^0\,54'$	$24^0\,38'$	3,61 Å	$43^0\,41'$	2,07 Å
2. Kohlenstoff aus Campher . . .	$13^0\,12'$	$7^0\,55'$	$24^0\,48'$	3,59	$42^0\,48'$	2,11
3. Koks	$7^0\,54'$	$7^0\,54'$	$24^0\,38'$	3,61	$42^0\,48'$	2,11
4. Gaskohle . . .	—	—	$24^0\,38'$	3,61	$42^0\,31'$	2,12
5. Tierkohle . . .	$8^0\,41'$	$7^0\,8'$	$24^0\,38'$	3,61	$42^0\,31'$	2,12
6. Achesongraphit	—	—	$26^0\,6'$	3,41	$43^0\,48'$	2,06

(Der Abstand d ist nach der Braggschen Beziehung berechnet; die Werte für Achesongraphit sind der zitierten Arbeit von Krishnamurti entnommen.)

Diskussion.

Es wird allgemein angenommen, daß amorphe Kohle aus fein verteilten graphitartigen Kriställchen besteht. Der Mittelwert der Gitterkonstanten für die verschiedenen Kohlesorten beträgt 3,61 Å, während für Graphit $d = 3{,}41$ Å gilt. Dieser Unterschied kann zwei verschiedene Ursachen haben: a) die Kristallstruktur ist in beiden Fällen nicht die gleiche; b) wenn man schon annimmt, daß Kohle und Graphit denselben Kristallbau haben, so bedeutet dieser merkliche Unterschied der Gitterkonstanten, daß die Atomabstände in beiden Kristallen nicht gleich sind, was dann als Grund für das unterschiedliche physikalische und chemische Verhalten gedeutet werden kann.

Lage und Breite der Beugungsringe sind in allen Kohlesorten identisch; dagegen wird in den Fällen 1., 2. und 5. die Intensität der Ringe durch Erhitzen auf hohe Temperatur gesteigert. Man kann den Grund hierfür wiederum darin suchen, daß die winzigen Kohlekristalle, die die geringe Intensität der Beugungsringe bei gewöhnlicher Temperatur oder, besser gesagt, bei ihrer Entstehungstemperatur bedingen, bei höherer Temperatur wachsen und so Intensität und Schärfe der Ringe vermehren.

Diese Annahme findet eine Stütze auch in der Untersuchung der in dieser Arbeit diskutierten zentralen Streuung. Bekanntlich findet sich bei Beugung an guten Kristallen keine zentrale Streuung; dagegen nimmt die bei manchen Kohlearten sehr intensive und ein großes Winkelbereich bedeckende (in manchen Fällen bis fast zum ersten Ring) zentrale Streuung an Intensität und Ausdehnung ab, wenn die Substanz hoch erhitzt wird (hier 600°). Dies stimmt mit unserer obigen Annahme überein, daß die winzigen Kristalle der sogenannten amorphen Substanzen sich bei der Erhitzung zu regelmäßigen größeren Gruppen anzuordnen streben.

Wir glauben schließlich, daß Intensität und Ausdehnung der zentralen Streuung ein Maß für die Mangelhaftigkeit eines Kristalls sind.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. B. B. Ray für Hilfe und lebhaftes Interesse an der Arbeit meinen besten Dank ausdrücken.

Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Januar 1934.)

Es werden die Bedingungen zur Erzielung kleiner Fluoreszenzflecke, also kleiner Vergrößerungen bei hochevakuierten Braunschen Röhren aufgesucht. Hierzu wird der Zusammenhang zwischen der Vergrößerung und dem Abstandsverhältnis von Gegenstand und Bild bei den zu verwendenden elektronenoptischen Beschleunigungslinsen bekannter Art berechnet und experimentell geprüft und der Einfluß des üblichen Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung untersucht. Die gefundenen Konstruktionsgrundsätze gelten sinngemäß auch für gasgefüllte Röhren und ermöglichen eine Gaskonzentration bei besonders niedrigen Drucken. Ferner wird ein einfaches Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges in Elektronenoptiken beschrieben. Schließlich wird das beschriebene Linsensystem zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Formierungsvorganges bei emittierenden Oxydkathoden benutzt.

1. Die Bedingungen zur Erzielung kleiner Fluoreszenzflecke. Eine der Hauptbedingungen für die Verwirklichung hoher Meßgenauigkeiten mit Braunschen Röhren ist ein möglichst kleiner Fluoreszenzfleck. Beim Fernsehempfang mit Braunscher Röhre ist darüber hinaus ein Fleck bestimmter, konstant bleibender Größe zu verlangen. Die Größe des Fluoreszenzfleckes hängt bekanntlich von den elektronenoptischen Eigenschaften der Braunschen Röhre ab, denn der Strahlverlauf zwischen Kathode und Fluoreszenzschirm wird durch das Zusammenwirken einer meist großen Anzahl elektronenoptischer Elemente bestimmt. Die Wirkungsweise der Einzelelemente ist bisher durch eine Reihe von Arbeiten[1]) untersucht worden. Erst aus ihrer näheren Kenntnis folgen die Konstruktionsgrundsätze für den Bau Braunscher Röhren. Die vorliegende Mitteilung soll neben einigen qualitativen und quantitativen Ergebnissen über praktisch wichtige Elemente in erster Linie eine Übersicht über diejenigen kombinierten elektronenoptischen Systeme geben, die sich bei den heute üblichen Braunschen Röhren wiederfinden.

---

[1]) Vgl. u. a. H. Busch, Ann. d. Phys. (4) **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrotechn. **18**, 583, 1927; M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. (5) **12**, 607, 1932; H. Johannson u. O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 183, 1933; E. Brüche, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 266, 1933; E. Brüche u. O. Scherzer, ZS. f. techn. Phys. **14**, 464, 1933; M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933.

Um die Zusammenhänge bei den untersuchten Röhrentypen durchsichtiger zu gestalten, wurde die ohnehin bekannte Wirkung der Gaskonzentration zunächst stets ausgeschaltet.

Damit bei Hochvakuum an bestimmten Stellen, z. B. auf dem Leuchtschirm ein kleiner Strahlquerschnitt erzwungen wird, ist es üblich geworden, eine angenähert punktförmige reelle oder virtuelle Elektronenquelle durch magnetische oder elektrostatische Linsen abzubilden. Bei den untersuchten Röhren wurden als Sammeloptik nur einfache, elektrostatische Lochlinsen benutzt, die magnetischen Linsen und elektrostatischen Linsen anderer Bauart (insbesondere den Netzlinsen) physikalisch und technisch in wesentlichen Punkten überlegen sind. Den Aufbau einer der verwendeten Versuchsröhren, wie sie im Prinzip bereits im Jahre 1930 vorgeschlagen wurde[1]), zeigt schematisch Fig. 1. Da sich streng punktförmige und trotzdem ergiebige Elektronenquellen nicht verwirklichen lassen, man es vielmehr stets mit endlich ausgedehnten Elektronenquellen zu tun hat, wird als Bild der Elektronenquelle ein Fluoreszenzfleck von endlicher Ausdehnung erhalten. Zur Erzielung möglichst scharfer Fluoreszenzflecke kommt es also darauf an, bei der elektronenoptischen Abbildung der Strahlenquelle mit möglichst kleinen Vergrößerungen zu arbeiten: Damit wird die Technik Braunscher Röhren im wesentlichen auf die Technik geringer Vergrößerungen zurückgeführt. Die ausgeführten Versuche zeigten, daß die in der Optik geltende Beziehung zwischen Vergrößerung, Gegenstandsweite und Bildweite in der Elektronenoptik nur einen Sonderfall darstellt, denn man erhält bei Beschleunigungs- bzw. Verzögerungslinsen schwächere bzw. stärkere Vergrößerungen als in der gewöhnlichen Optik[2]).

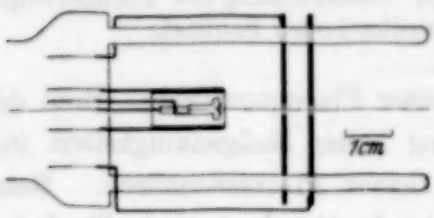


Fig. 1. Elektrodenaufbau einer Röhre mit Wehneltzylinder und Doppelelektrodenlinse.

II. Der Zusammenhang zwischen der Vergrößerung und dem Abstandsverhältnis von Gegenstand und Bild bei Beschleunigungslinsen. Eine Deutung dieser Beobachtung liefert folgende Überlegung: Ist für einen abzubildenden Gegenstand A die Gegenstandsgröße, B die Bildgröße, a die Gegenstandsweite und b die Bildweite, so gilt in der gewöhnlichen Optik bei

---

[1]) M. v. Ardenne, Fernsehen **1**, 199, 1930, Abb. 8, Nr. 5. — [2]) Siehe auch H. Johannson, Ann. d. Phys. (5) **18**, 392–394, 1933, Nr. 12.

Abbildung durch eine Linse, ebenso wie bei einer Lochkamera, das Gesetz (Fig. 2A)

$$\text{Vergrößerung } \frac{B}{A} = \frac{b}{a}. \tag{1}$$

Zur Vereinfachung der entsprechenden Überlegung in der Elektronenoptik betrachten wir zunächst den Fall der Lochkameraabbildung. Im feldfreien Raum gilt hier das gleiche Gesetz wie in der Lichtoptik[1]). Auch zwei ebene einander parallele Lochblenden, die sich auf gleichem Potential befinden, ergeben eine Lochblendenabbildung, sofern ihr Abstand groß gegen Gegenstandsweite und Bildweite ist. Haben die beiden Linsenelektroden jedoch verschiedenes Potential, so kann man die Blendenanordnung als eine elektrische Doppelschicht auffassen, wenn dafür gesorgt wird, daß der Durchmesser der Lochblenden und ihr Abstand voneinander klein gegen Gegenstandsweite, Bildweite und Gegenstandsgröße ist, so daß die Veränderung des Strahlenganges durch die Krümmung der Äquipotentialflächen an der Linse vernachlässigt werden kann. Für elektrische Doppelschichten gilt (Fig. 2B), wenn E_1 die Voltgeschwindigkeit der Elektronen vor dem Eintritt, E_2 die Voltgeschwindigkeit nach dem Durchgang durch die Doppelschicht, α der Einfallswinkel, β der Brechungswinkel und n die Brechungszahl ist[2]):

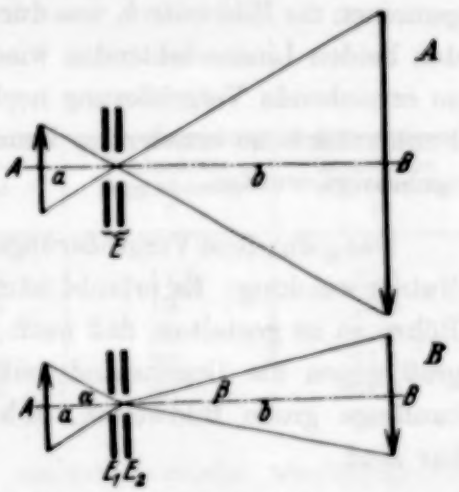


Fig. 2A. Optisches Vergrößerungsgesetz.
Fig. 2B. Elektronenoptisches Vergrößerungsgesetz für elektrische Doppelschichten.

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ergibt, wenn man berücksichtigt, daß für kleine α

$$\frac{A}{a} = \operatorname{tg}\alpha = \sin\alpha \quad \text{und} \quad \frac{B}{b} = \operatorname{tg}\beta = \sin\beta$$

ist, das Vergrößerungsgesetz:

$$\text{Vergrößerung } V = \frac{B}{A} = \frac{b}{a}\cdot\sqrt{\frac{E_1}{E_2}}. \tag{3}$$

[1]) Vgl. M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. l. c. S. 616. — [2]) M. Knoll u. E. Ruska, ebenda l. c. S. 650, Gleichung (11).

Diese Formel liefert für den Fall, daß die Entfernung $a + b = l$ zwischen Gegenstand und Bild fest gegeben ist, für die Vergrößerung den Wert:

$$V = \left(\frac{l}{a} - 1\right)\sqrt{\frac{E_1}{E_2}}. \tag{4}$$

Man erkennt, daß auch bei abnehmendem a, im Gegensatz zur Lichtoptik, sich kleine Vergrößerungen erzielen lassen, nämlich durch Verkleinerung des Quotienten $\frac{E_1}{E_2}$. Da dies eine Vergrößerung der Linsenspannung $E_2 - E_1$ bedeutet, ändert sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen im allgemeinen die Bildweite b, was durch geeignete Wahl des Abstandes zwischen den beiden Linsenelektroden wieder kompensiert werden kann. Ist die so zu erreichende Vergrößerung noch nicht gering genug, um die gewünschte Punktschärfe zu erzielen, so kann diese durch Anwendung von Gasfüllung verbessert werden.

Das gefundene Vergrößerungsgesetz gestattet noch eine weitere wichtige Nutzanwendung: Es erlaubt nämlich, die geometrischen Abmessungen der Röhre so zu gestalten, daß auch bei kleinen Vergrößerungen die Bildweite groß gegen die Gegenstandsweite wird, wodurch bei gegebener Röhrenbaulänge große Bildweiten, d. h. hohe Ablenkempfindlichkeiten erreichbar sind.

III. Der Einfluß des Wehneltzylinders auf die Vergrößerung. Auf praktisch sehr einfache Weise läßt sich die jeweils richtige Einstellung der Bildweite bei beliebig gewählten Vergrößerungen durch geeignete Wahl der Wehneltzylinderspannung erreichen. Der Wehneltzylinder wirkt nämlich wie eine Sammellinse, die von einem innerhalb ihrer Brennweite befindlichen Gegenstand außerhalb ihrer Brennweite ein aufrechtes virtuelles, schwach vergrößertes Bild entwirft, und dieses virtuelle Bild ist dann der von der Lochelektrodenlinse abgebildete Gegenstand. Für die auch experimentell festgestellte Beeinflussung der Vergrößerung durch den Wehneltzylinder ergibt eine einfache Rechnung, wenn a die Gegenstandsweite in bezug auf den Wehneltzylinder, genauer, in bezug auf seine optische Ersatzlinse, b die Bildweite des vom Zylinder erzeugten virtuellen Bildes und d der Abstand der Ersatzlinse des Wehneltzylinders von der Lochelektrodenlinse, V_m die Gesamtvergrößerung

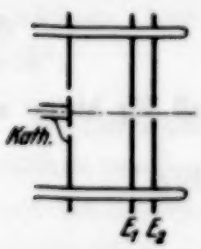


Fig. 3.
Braunsche Röhre ohne Wehneltzylinder.

des Systems mit Wehneltzylinder und schließlich V_0 die Vergrößerung des gleichen Systems, jedoch ohne Wehneltzylinder ist, die Beziehung:

$$\frac{V_m}{V_0} = \frac{b}{a} \cdot \frac{d+a}{d+b}. \tag{5}$$

Diese Formel läßt erkennen, daß die Einführung des Wehneltzylinders eine gewisse Erhöhung der Vergrößerung mit sich bringt, da $b > a$. Andererseits bietet jedoch der Wehneltzylinder den wesentlichen Vorteil, daß er den Strahl in der Hauptachse auf die Mitte der Elektrodenlinse konzentriert, wodurch insbesondere bei einfachen Lochoptiken deren Abbildungsgüte gesteigert wird. In dem gleichen günstigen Sinne wirkt auch eine eventuelle zusätzliche Gaskonzentration.

Tabelle 1.

Anodenpotential (E_2) Volt	Linsenspannung ($E_2 - E_1$) Volt	Zylinderpotential Volt	Beobachtete Vergrößerung V	Berechnete Vergrößerung V'
+ 1970	1660	0	11,6	12,5
1910	1560	— 50	13	13,5
1860	1280	— 300	20	17,6
1750	970	— 410	30	21,1
1500	0	— 810	40	31,6

Im folgenden seien die Ergebnisse einiger Versuche wiedergegeben. Mit einer Braunschen Röhre ohne Wehneltzylinder, deren Elektroden-

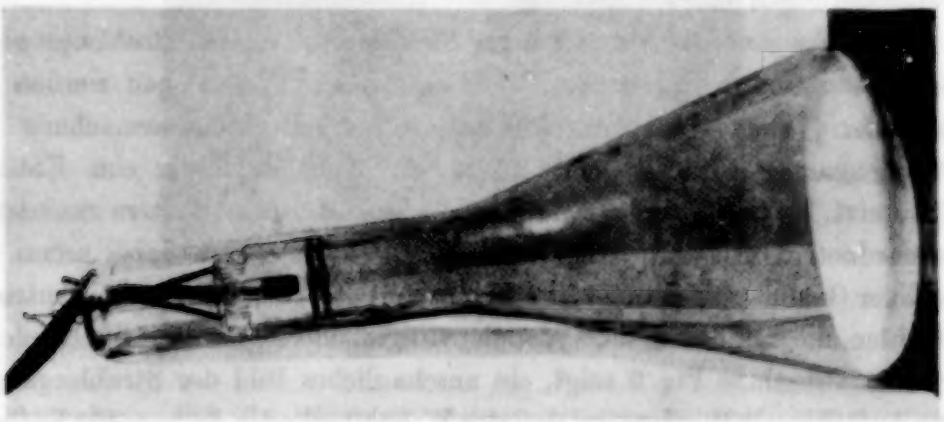


Fig. 4. Systemansicht der neuen Braunschen Röhre.

anordnung in Fig. 3 gezeichnet ist, ergab sich eine achtfache Vergrößerung; Formel (3) liefert für diese Röhre ein Vergrößerungsverhältnis von 8,6.

Entsprechende Röhren mit Wehneltzylinder zeigten, daß dieser nur geringen Einfluß auf die Vergrößerung hat. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Potentialwerte der Tabelle sind die Potentialdifferenzen gegen die Kathode. Der Aufbau der hierbei benutzten Röhre ist aus der Zeichnung Fig. 1 und der Photographie Fig. 4 zu erkennen.

Die Werte der Tabelle zeigen, daß die vergrößernde Wirkung des Wehneltzylinders deutlich in Erscheinung tritt. Im Sinne der Formel (5) bedeutet dies, daß entweder $a = b$ oder aber $d = 0$ sein muß. Die zweite dieser Bedingungen besagt, daß die Ersatzlinse des Wehneltzylinders räumlich mit der Lochelektrodenlinse zusammenfallen muß. Die Ersatzlinse des Wehneltzylinders befindet sich im übrigen stets an der Stelle des kleinsten vom Wehneltzylinder erzeugten Strahlquerschnittes.

Fig. 5.
Polierte Kathode mit Oxydmarkierungen.

Bei der Beurteilung der in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse ist zu beachten, daß bei der hier angewendeten Kathodenform bereits bei negativen Zylinderspannungen von 50 Volt eine Streifung der Linsenelektroden bzw. eine Ausnutzung der Linsenöffnungen bis zum Rande mit Sicherheit vermieden wird. Im Gegensatz hierzu ist bei Anordnungen mit Spitzenkathode infolge der stark zerstreuenden Wirkung des Feldes unmittelbar vor der Kathodenspitze eine sehr viel höhere negative Zylinderspannung notwendig, die nach obigen Ausführungen wieder zu höhereren Vergrößerungen führt.

IV. Ein einfaches Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges in elektronenoptischen Systemen. Die vorstehenden Folgerungen wurden mit folgender Versuchsanordnung nachgeprüft: Zur Sichtbarmachung des Strahlenganges wurde in eine Röhre mit Wehneltzylinder eine Kathode eingesetzt, die außer dem zentralen Oxydfleck noch zwei weitere exzentrisch angeordnete Oxydflecke trug (Fig. 5). Es ergaben sich dabei schon mit mäßiger Gasfüllung (etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Hg, Argon) drei getrennte gaskonzentrierte Strahlen, die von den drei Oxydstellen ausgingen. Dieses Verfahren lieferte, wie die Aufnahme Fig. 6 zeigt, ein anschauliches Bild des Strahlenganges. Die Aufnahme läßt erkennen, daß der Wehneltzylinder die von der Kathode ausgehenden Strahlen gerade auf einen Punkt in der Elektronenlinse konzentriert, d. h. also, daß $d = 0$ wird. Man erkennt auch deutlich die Verkleinerung des Öffnungswinkels des gesamten Strahlenbündels unter dem Einfluß der elektrischen Linse gemäß Formel (2).

V. Einige elektronenmikroskopische Kathodenabbildungen mit dem untersuchten Linsensystem. Bei den Versuchen mit der beschriebenen elektronen-

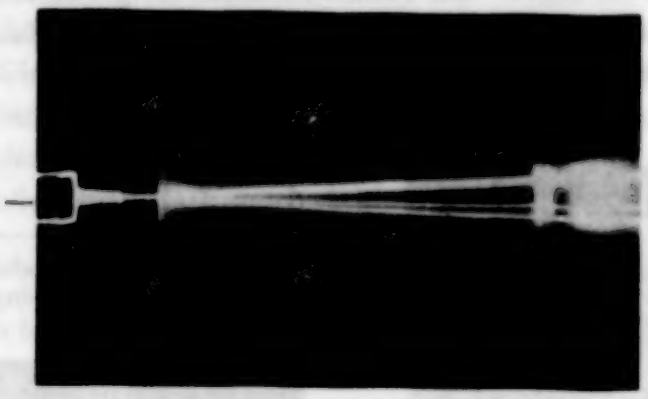


Fig. 6. Strahlengang bei einer Zweielektrodenlinse (Röhre nach Fig. 1; Zylinderspannung — 50 Volt, weitere Daten siehe Tabelle 1).

optischen Anordnung konnten bei geeigneter Wahl der Linsen- und Zylinderspannung stark vergrößerte Kathodenabbildungen hergestellt werden. Daß der Wehneltzylinder die Güte der Abbildung keineswegs verringert, zeigt

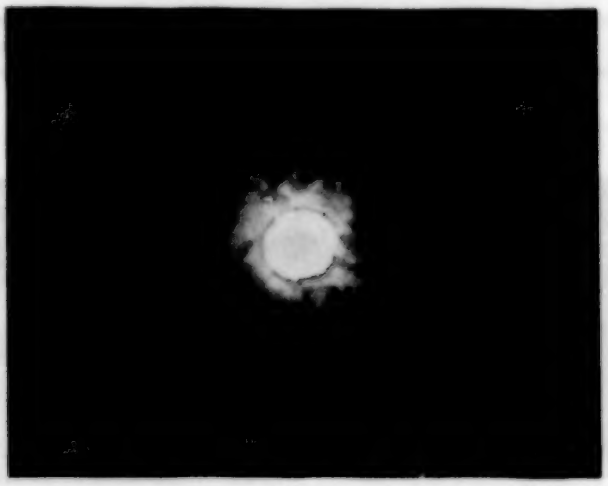


Fig. 7. Elektronenbild einer Oxydkathode auf Nickelträger bei etwa 40facher linearer Vergrößerung.

die Aufnahme Fig. 7, die das elektronenmikroskopische Bild einer emittierenden Oxydkathode auf hochglanzpoliertem Nickelträger in etwa 40facher Vergrößerung darstellt. Die Kristallstruktur des Nickels ist deutlich zu erkennen. Eine optische Mikroaufnahme der gleichen Kathode zeigt Fig. 8. Auf die gleiche Weise wurde vorher der Formierungsvorgang bei

emittierenden Oxydkathoden untersucht. Fig. 9 zeigt bei einer indirekt geheizten Kathode nach Art der Fig. 8 den Zustand zu Beginn des Formierungsprozesses, Fig. 10 den Prozeß in einem fortgeschrittenen Stadium unter dem Einfluß einer besonderen Störung, Fig. 11 den Zustand bei fast vollendeter guter Formierung.

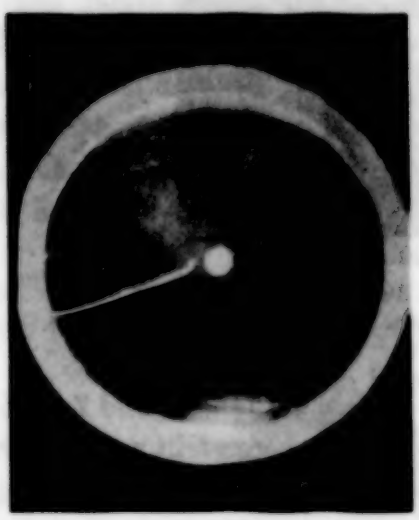


Fig. 8. Optische Mikroaufnahme der untersuchten Kathode bei etwa 10facher linearer Vergrößerung.

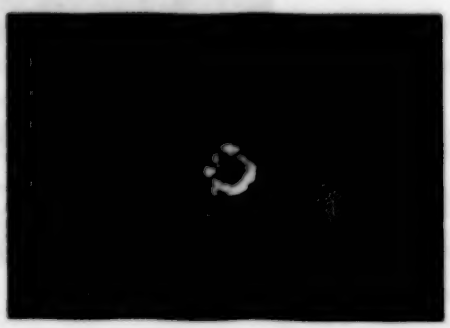


Fig. 9. Zustand zu Beginn des Formierungsprozesses ($V = 20$ fach).

Fig. 10. Fortgeschrittene Formierung.

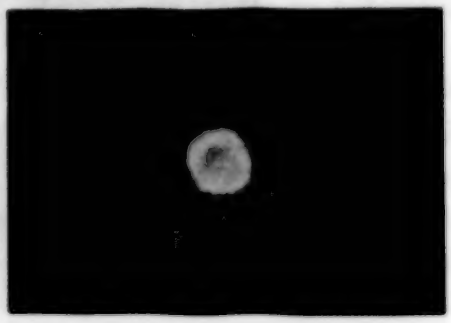


Fig. 11. Fast vollendete Formierung.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit Braunschen Röhren der hier beschriebenen Art sowohl bei Gasfüllung von herabgesetztem Druck als auch im Hochvakuum sich Fluoreszenzflecke von ausgezeichneter Kleinheit und Helligkeit erzeugen lassen, und daß ferner mit den gleichen Röhren bei geeigneter Wahl von Linsen- und Zylinderspannung die Herstellung stark vergrößerter Kathodenabbildungen von guter Schärfe möglich ist. Wird die

Vergrößerung bei Hochvakuum auf den zehnten Teil herabgesetzt[1]), so genügt, wie die Erfahrung zeigt, etwa ein Zehntel der üblichen Gasdrucke, um Gaskonzentrationswirkung zu erhalten. Im Vergleich zu den üblichen gasgefüllten Röhren erhöht sich die Lebensdauer der Oxydkathode auf das Zehnfache. Gleichzeitig werden die bekannten Gasanomalien (Nullpunktsfehler, Unscharfwerden des Fleckes bei Hochfrequenz, Frequenzabhängigkeiten in Ablenkung und Intensitätssteuerung, Elektronenstreuung usw.) in ihrem Einfluß sehr stark geschwächt.

[1]) Die bisherige Röhre des Verfassers lieferte bei Hochvakuum eine etwa 40fache Vergrößerung der Emissionsquelle, während die hier beschriebenen neuen Röhren bei Hochvakuum nur etwa eine vierfache Vergrößerung ergeben.

Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkalihalogeniden. I.

Von **S. Arzybyschew** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Januar 1934.)

Im Anschluß an die Anschauungen von Gurney wird die Kinetik der Färbung der Alkalihalogenide verfolgt. Dieser Prozeß beginnt mit dem Austritt des Halogenions aus dem Kristall in das flüssige Alkalimetall, wodurch dessen Elektronenniveaus so hoch steigen, daß sie in die Leitungsbande des Kristalls geraten. Von diesem Moment an beginnt die Diffusion der Elektronen in den Kristall und dessen Verfärbung.

Die längst bekannte Erscheinung der additiven Verfärbung der Alkalihalogenide ist erst ganz neuerdings systematisch untersucht worden. Vor allem sind hier die Arbeiten von E. Rexer[1]) und E. Mollwo[2]) zu erwähnen, welche die genannte Erscheinung quantitativ verfolgt haben.

In vorliegender Mitteilung möchten wir auf folgende Tatsachen hinweisen:

1. In Berührung mit dem flüssigen Metall seines Kations oder mit dessen Dampfe erhält ein Alkalihalogenidkristall eine typische Färbung, die nur von seiner chemischen Beschaffenheit abhängt. Bei hoher Temperatur vollzieht sich die Verfärbung mit großer Schnelligkeit. Ein 1 cm^3 großer Steinsalzkristall z. B. wird bei 780° in flüssigem Metall im Laufe einer Stunde vollständig verfärbt. Bei rascher Abkühlung bis auf Zimmertemperatur wird der Kristall intensiv gelb oder gelbbraun. Es ist die wohlbekannte „atomare Färbung". Bei der nämlichen Behandlung wird ein KCl-Kristall intensiv blauviolett.

Nach Mollwo hängt die Konzentration der Farbzentren von der Temperatur der Bearbeitung ab. Für NaCl beträgt sie z. B. 10^{14} Zentren/cm^3 bei 700° und 10^{16} Zentren/cm^3 bei 430°.

2. Der Kristall kann auch in Berührung mit anderen Alkali- und Erdalkalimetallen verfärbt werden, doch erhält er in jedem Falle die ihm eigentümliche Farbe. So kann NaCl mit K, Li, Ba, Sr usw. gefärbt werden, wobei es allemal die ihm eigentümliche gelbe Färbung annimmt.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Färbung verläuft, hängt von dem färbenden Metall ab. So färbt sich z. B. Steinsalz mit Lithium oder Kalium viel schneller als mit Natrium.

---

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931. — [2]) C. Mollwo, ebenda **85**, 56, 1933.

3. Wenn ein zum Teil verfärbter Kristall aus dem flüssigen Metall herausgenommen, an der Oberfläche gesäubert und nochmals erhitzt wird, so entfärbt er sich. Es wird angenommen, daß die Farbzentren, auf dem schon begangenen Wege zurückwandernd, verdampfen.

Seit den Arbeiten von Rose (1863) und von Giesel (1893), welche zuerst verfärbte Salze erhalten haben, wurde diese Erscheinung als eine Diffusion von Metallatomen in das Kristallgitter aufgefaßt. Diese Annahme stößt jedoch auf schwere Bedenken. Vor allem bleibt es unverständlich, wie die Diffusion von Metallatomen in festen Salzen so rasch vor sich geht und weshalb ein zum Teil verfärbter Kristall beim Erhitzen sich entfärbt. Vielmehr wäre im letzten Falle zu erwarten, daß er, den Gesetzen der Diffusion folgend, sich gleichmäßig verfärbte.

Es ist auch unverständlich, daß der Kristall immerfort ein und dieselbe ihm eigene Färbung annimmt, abgesehen von dem Metall, welches dabei verwandt wird. Rexer[1]) glaubte diese Tatsache durch sekundäre chemische Reaktionen erklären zu sollen, aber ohne vollen Erfolg. Tatsächlich geben wir mit Rexer zu, daß z.B. in der Grenzschicht NaCl—K durch chemische Reaktionen ein gewisses Quantum metallisches Natrium frei wird und in das Kristallgitter diffundiert. Doch bleibt es ganz rätselhaft, warum das Natriumatom in den Kristall diffundiert, das Kaliumatom aber nicht, und warum mit Kalium die Färbung rascher vor sich geht als mit Natrium.

Diese unbegreiflichen Tatsachen wurden zum Teil in der grundlegenden Arbeit von Stasiw[2]) aufgeklärt. Er bewies, daß die additive Färbung der Diffusion der Elektronen zuzuschreiben ist. Von diesem Standpunkt aus wird die große Beweglichkeit der Farbzentren, wie auch die Unabhängigkeit der Farbe vom färbenden Metall verständlich. Aber die Kinetik der Färbung blieb nach wie vor ungeklärt, mit Ausnahme von einigen Bemerkungen, die in einer unserem Institut entstammenden Arbeit vorgebracht wurden[3]).

Diese Bemerkungen möchte ich etwas vervollständigen und erweitern unter Verwertung der von Gurney[4]) in seinen Arbeiten entwickelten Anschauungen.

Betrachten wir die Prozesse, die in dem System NaCl—Na stattfinden. Bei hoher Temperatur stellt diese Kombination eine galvanische Halbzelle dar, wo das NaCl die Rolle eines Elektrolyten spielt. Es ist aber

---

[1]) E. Rexer, l.c. — [2]) O. Stassiw, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, 1932. — [3]) S. Arzybyschew, V. Jushakov, L. Milkorskaja, C. R. Acad. de l'USSR Nr. 8, 1933. — [4]) R. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 137, 1931; **136**, 378, 1932.

ein etwas sonderbarer Elektrolyt, in welchem nicht nur Ionen, sondern auch Elektronen wandern können.

Nach Wilson[1]) hat das Steinsalz mindestens zwei Banden von Elektronenniveaus. Die tiefer liegende ist vollständig mit Elektronen besetzt, und deshalb ist der Übergang von Elektronen aus dem Metall in diese Bande verboten. Die zweite nicht besetzte Leitungsbande liegt etwa 10 Volt höher, wie man aus der Beobachtung der Lichtabsorption in unverfärbten und atomar-verfärbten Kristallen schließen kann. Dazwischen, ungefähr 2,5 Volt unter der oberen, kommt eine dritte, mit *F* bezeichnete Bande zu liegen, aus diskreten metastabilen Niveaus bestehend, welche wahrscheinlich den „Lockerstellen" des Gitters zuzuschreiben sind[1]). Elektronen, die auf diesen Niveaus lagern, sind die Farbzentren, die die atomare gelbe Färbung des Steinsalzes hervorrufen. Im durchgehenden Lichte bewirken sie eine Absorption mit dem wohlbekannten Maximum bei 465 mμ. Noch 6,4 Volt tiefer liegt die neu entdeckte *U*-Bande[2]), die wahrscheinlich auch aus metastabilen, diskreten Niveaus besteht.

Infolge der Benetzung des Steinsalzes durch das verflüssigte Na entsteht hier ein enger Kontakt, der den Elektronenübergang ermöglicht. Im Natrium sind die Elektronenniveaus bekanntlich sehr hoch gelegen. So ließe sich denn vermuten, daß zu allererst die Elektronen aus Na ins NaCl übergehen. In diesem Falle müßte aber das Natrium sich gegen das Steinsalz positiv laden, was unseren vorherigen Beobachtungen widerspricht. Wir haben gezeigt (l. c.), daß Natrium sich bis auf 2,5 Volt negativ gegen Steinsalz lädt.

Es sind also die Ionen, die das Spiel eröffnen. Entweder muß das Na-Ion aus Natrium in Steinsalz oder das Cl-Ion in der entgegengesetzten Richtung übergehen. Doch ist ein Eindringen von Na-Ionen aus dem flüssigen Metall in das feste Kristallgitter kaum zulässig. Dagegen scheint es wohlbegründet, die Lage der energetischen Niveaus von Cl-Ionen im flüssigen Natrium niederiger als im Steinsalz anzunehmen. In diesem Falle können die Chlorionen durch die thermische Bewegung aus dem Steinsalz in das flüssige Metall übergeführt werden.

Die energetischen Niveaus der Elektronen und Ionen von Natrium und Steinsalz sind für den Augenblick ihrer Berührung in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die besetzte Elektronenbande ist mit *a*, die Leitungsbande mit *b* bezeichnet. Dazwischen liegen die diskreten Niveaus der Banden *F*

---

[1]) Wilson, Nature **130**, 913, 1933. — [2]) R. Hilsch u. R. Pohl, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Nr. 46, 1933.

und U. Die Gerade w_0 bezeichnet die obere Grenze der besetzten Elektronenniveaus im Natrium, die Geraden c und d mit Schraffierung bezeichnen die Chlorionenniveaus. Die relative Lage der Ionenniveaus in bezug auf die Elektronenniveaus ist ganz willkürlich angesetzt, das Potential des Steinsalzes ist durchweg der Null gleichzusetzen.

Nehmen wir jetzt an, daß die Chlorionen ins Natrium übergehen und es negativ laden. Dieser Ladung zufolge rücken die energetischen Niveaus d und w_0 hinauf, bis das Elektronenniveau w_0 mit der Leitungsbande a zusammenfällt. Von diesem Moment an beginnen die Elektronen in das Steinsalz zu diffundieren, wodurch jede weitere Steigerung des Energieniveaus unmöglich wird. Die neuen Niveaus, die diesem dynamischen Gleichgewicht entsprechen, sind mit d' und w_0' bezeichnet.

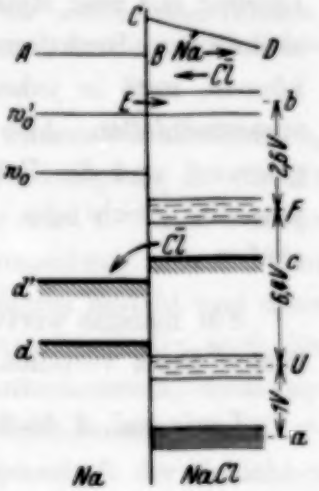


Fig. 1.

Jedem Chlorion, das jetzt vom Steinsalz ins Natrium übergeht, entspricht ein Elektron, das in der entgegengesetzten Richtung wandert. Da aber die beiden Prozesse örtlich miteinander nicht verknüpft sind, so brauchen die in das Salz eindringenden Elektronen keineswegs gerade die Natriumionen zu neutralisieren, welche nach dem Austritt der Chlorionen an der Steinsalzgrenze freigeworden sind. Die ausgetretenen Elektronen diffundieren innerhalb der Leitungsbande unter allmählichem Eindringen ins Innere des Kristalls. Infolge der unelastischen Stöße können sie einen Teil ihrer Energie einbüßen und auf die diskreten Niveaus der F- oder U-Bande herabfallen. So bilden sich die Farbzentren des atomar verteilten Natriums und auch diejenigen, welche die neu entdeckte Absorption im Ultraviolett hervorrufen.

Nun ist zu beachten, daß bei Elektronendiffusion ins Innere des ungestörten Kristallgitters sich dort Raumladungen bilden. In diesem Falle stellt die gebrochene Gerade $ABCD$ die Potentialverteilung in Steinsalz und Natrium dar. Unter der Einwirkung von elektrostatischen Kräften müßte die Elektronendiffusion abbrechen. Aber dasselbe Potentialgefälle, das die Diffusion verhindert, ruft eine Bewegung der Natrium- und Chlorionen hervor, welche das Potential im Steinsalz ausgleichen und somit eine weitere Diffusion ermöglichen.

Vom Standpunkte dieser Theorie aus hängt die Geschwindigkeit und die Konzentration der Farbzentren in erster Linie von der Leitfähigkeit

ab, die bekanntlich mit der Temperatur exponentiell anwächst. Somit wird das rasche Anwachsen von Konzentration und Geschwindigkeit der Farbzentren mit der Temperatur, wie Mollwo und Rexer es beobachteten, verständlich.

Einigermaßen begreiflich wird auch die Tatsache, daß die Fremdmetalle eine raschere Färbung hervorrufen können. Die dabei vorkommenden chemischen Reaktionen lockern das Kristallgitter und erleichtern den Austritt von Chlorionen in das flüssige Metall.

Zum Schluß wollen wir die Elektronenniveaus von Steinsalz in Berührung mit zwei Metallen, die es verfärben, untersuchen. Abgesehen von chemischen Reaktionen, welche im Grenzgebiet NaCl—M vorkommen können, muß in jedem Metall das Niveau w_0 mit der Leitungsbande b zusammenfallen. Also werden beide Metalle auf gleiche Elektronenniveaus gebracht, und die Potentialdifferenz zwischen ihnen muß dem Kontaktpotential gleich sein. Diese Folgerung unserer Theorie wollen wir nachprüfen.

Für manche wertvolle Ratschläge bin ich Dr. M. Bronstein zu herzlichem Dank verpflichtet.

Leningrad, 2. Medizinisches Institut, 11. Januar 1934.

Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien.

(I. Mitteilung.)

Von **A. Jagersberger** und **F. Schmid** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1934.)

Es wird eine zeitliche Änderung der Lichtdurchlässigkeit dünner, durch Kathodenzerstäubung hergestellter Silberschichten festgestellt. Diese Durchlässigkeitsänderungen werden auf ihre Ursachen untersucht, als welche drei Effekte, nämlich die Strukturänderung, die Gaseinsaugung und chemische Einflüsse erkannt werden.

Es ist bekannt, daß der spezifische Widerstand dünner Metallschichten, die durch Kathodenzerstäubung oder thermische Verdampfung hergestellt werden, vom Zeitpunkt ihrer Erzeugung an kleiner wird[1]). Da durch die Grundgleichungen der Dispersionstheorie ein Zusammenhang zwischen den optischen und elektrischen Eigenschaften eines Mediums besteht und diese Gleichungen, wie Pogány[2]) gezeigt hat, mindestens qualitativ auch für dünne Metallfolien gelten, wurde der Versuch unternommen, diese sogenannten Alterungserscheinungen an dünnen kathodisch zerstäubten Silberschichten optisch nachzuweisen. Als optische Eigenschaft der Schichten wurde die Lichtdurchlässigkeit gewählt, welche diese bei einer Wellenlänge von 436 mμ aufweisen.

Die Lichtdurchlässigkeit (D = Energie des durchgehenden Lichtes /Energie des einfallenden Lichtes) der Silberschichten, die auf Glasplatten aufgestäubt waren, wurde mittels eines lichtelektrischen Spektralphotometers bestimmt, welches uns gestattete, die D-Werte auf durchschnittlich $1{,}5\,^0/_{00}$ genau zu bestimmen, wobei die Größe des untersuchten Flächenstückes 6 mm² betrug. Es wurde darauf geachtet, daß immer vollständig genau derselbe Teil der Silberfolie zur Untersuchung gelangte. Die Silberschichten wurden an einem staubfreien Ort aufbewahrt und in Zeitabständen von einigen Tagen (in besonderen Fällen auch täglich) gemessen.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Zeit, die an einer Silberschicht von 4,0 mμ Dicke festgestellt wurde. Die erste D-Messung erfolgte unmittelbar nach der Herstellung und ergab in diesem Falle den Wert 0,6132. Die Durchlässigkeit nahm im Abschnitt I, das sind ungefähr

---

[1]) Siehe z. B.: A. Riede, ZS. f. Phys. **45**, 881, 1914; E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930. — [2]) B. Pogány, Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916; Phys. ZS. **17**. 251, 1916.

10 Tage, sehr rasch bis auf 0,5813 ab, was eine Durchlässigkeitsverminderung um 5,2% bedeutet. Im Abschnitt II (Zeitintervall etwa 75 Tage) blieb die Durchlässigkeit annähernd konstant und stieg dann (Abschnitt III) wieder an, wobei sogar der Wert der Anfangsdurchlässigkeit erreicht und wesentlich überschritten wurde. Die Zahlenwerte sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Ein qualitativ gleiches Ergebnis erzielten wir bei zwei weiteren Silberschichten ähnlicher Dicke. Widerstandsmessungen ergaben, daß die Widerstandsänderung mit der Durchlässigkeitsänderung insofern parallel ver-

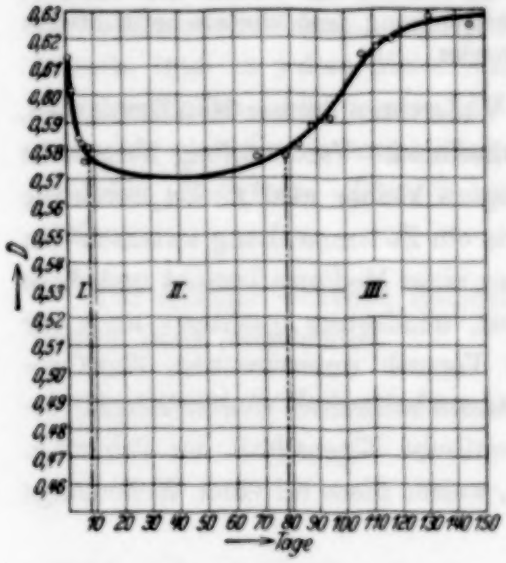


Fig. 1.

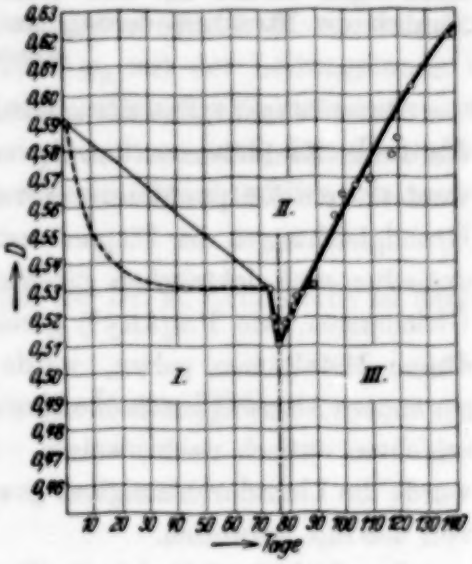


Fig. 2.

läuft, als einer Widerstandsverminderung bzw. -erhöhung eine Durchlässigkeitsverminderung bzw. -erhöhung entspricht, daß aber die Widerstandsänderungen prozentual bedeutend größer sind.

Ein weiterer Versuch wurde so ausgeführt, daß eine Silberschicht von 5,0 mμ Dicke unmittelbar nach der ersten Durchlässigkeitsmessung, die den Wert 0,5905 ergab, im Vakuum (etwa 0,1 mm Hg) aufbewahrt wurde. Nach 70 Tagen, also einer Zeitspanne, innerhalb welcher die Durchlässigkeit der anderen Schichten längst konstant war, maßen wir die Schicht an Luft weiter. Das Ergebnis zeigt Fig. 2.

Innerhalb der 70 Tage ist die Durchlässigkeit auf 0,5309, das ist um 10,1% gesunken. Den genauen zeitlichen Verlauf der Durchlässigkeitsänderung im Vakuum konnten wir bei diesem Versuch noch nicht ermitteln. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dieser durch eine der gestrichelten Kurve

Tabelle 1.

Zeit (Tage)	Durchlässigkeit	Zeit (Tage)	Durchlässigkeit
1	0,6132	84	0,5820
2	0,6015	89	0,5889
5	0,5842	96	0,5914
6	0,5826	107	0,6147
7	0,5759	112	0,6169
8	0,5813	117	0,6194
69	0,5780	131	0,6284
79	0,5779	146	0,6245

ähnliche ausgedrückt wird[1]). Im Gegensatz zu den an Luft aufbewahrten Schichten zeigte sich nach dieser Zeit ein weiteres Absinken der Durchlässigkeit innerhalb der drei folgenden Tage bis auf einen Wert 0,5114, worauf die Durchlässigkeit wieder im Gegensatz zu den an Luft aufbewahrten Schichten sofort beträchtlich anstieg. Die größte Durchlässigkeitsverminderung betrug also in diesem Falle 13,4% des Anfangswertes. Die Zahlenangaben findet man in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zeit (Tage)	Durchlässigkeit	Zeit (Tage)	Durchlässigkeit
1	0,5905	88	0,5320
74	0,5309	89	0,5318
75	0,5208	97	0,5569
76	0,5176	100	0,5644
77	0,5114	105	0,5676
79	0,5186	110	0,5694
81	0,5206	118	0,5785
82	0,5246	120	0,5846
83	0,5280	125	0,6032
85	0,5286	138	0,6214

In dreierlei Hinsicht unterscheidet sich das Verhalten der im Vakuum aufbewahrten Silberfolien von den ständig an Luft gemessenen Schichten. Bei den Schichten, die im Vakuum aufbewahrt wurden, ist

1. die Differenz zwischen der Anfangsdurchlässigkeit und der minimalen Durchlässigkeit bedeutend größer;

2. die Differenz der Durchlässigkeiten der Schicht vor und nach dem Einschluß im Vakuum bedeutend größer als die maximale Durchlässigkeitsabnahme bei den an Luft aufbewahrten Schichten;

[1]) Dies behaupten wir auf Grund von Durchlässigkeitsmessungen an Schichten, die im Vakuum gemessen sind. Über die Versuche, die unmittelbar vor Abschluß dieser Arbeit begonnen wurden, wird später berichtet werden.

3. ein Gaseffekt vorhanden: Die Durchlässigkeit sinkt nach dem Aufbewahren im Vakuum (bei unseren Versuchen nach etwa 70 Tagen) innerhalb dreier Tage bedeutend ab.

Diese Eigenschaften der Silberschichten sind nur in einem ganz bestimmten Dickenbereich ausgeprägt und fehlen teilweise (oder auch möglicherweise ganz) bei Schichten unterhalb und oberhalb gewisser Grenzdicken[1]).

Das Verhalten der dünnen Silberschichten kann man durch die Wirkung von drei Faktoren erklären:

1. Die Strukturänderung der Schichten.
2. Die Gaseinsaugung.
3. Chemische Einflüsse.

Die Strukturänderung besteht in der Bildung von größeren Kristalliten (Körnern) aus dem im Anfangszustand teilweise amorphen Silber[2]) und bewirkt eine Leitfähigkeitserhöhung, woraus aus den Dispersionsgleichungen eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten, also eine Verminderung der Lichtdurchlässigkeit folgt.

Die Gaseinsaugung kann eine Leitfähigkeitserhöhung hervorrufen. Janitzky[3]) stellte fest, daß sich höchstentgaste Metallbleche wie Dielektrika verhalten, und behauptet auf Grund seiner Versuche, daß die im Metall gelösten Gase für die Leitfähigkeit von besonderer Bedeutung sind. Eine Gaseinsaugung ruft daher nach dem vorhin Gesagten ebenfalls eine Durchlässigkeitsverminderung hervor.

Die chemische Veränderung der Silberschichten (möglicherweise in einer Sulfidierung bestehend) bewirkt eine Leitfähigkeitsverminderung, da eine Silberverbindung jedenfalls einen bedeutend größeren spezifischen Widerstand besitzt als das reine Ag-Metall. Chemische Veränderungen bewirken demnach bei der angegebenen Wellenlänge eine Durchlässigkeitserhöhung.

Die Verhältnisse liegen bei den an Luft aufbewahrten Schichten folgendermaßen: Es wirken alle drei Faktoren gleichzeitig, jedoch nicht immer mit gleicher Intensität. Im Abschnitt I (Fig. 1) überwiegt die Summe der Wirkungen der Strukturänderung und der Gaseinsaugung gegenüber dem chemischen Einfluß; die Durchlässigkeit muß daher abnehmen. Die Strukturänderung und Gaseinsaugung sind aber nach einer gewissen Zeit beendet. Abschnitt II stellt den Zeitraum dar, in welchem die Wirkungen dieser beiden Effekte dem durchlässigkeitserhöhenden chemischen Einfluß das

[1]) Über die genaue Ermittlung der Grenzdicken sind Versuche im Gange. — [2]) Siehe z. B.: W. Reinders u. L. Hamburger, Ann. d. Phys. **10**, 649, 1931. — [3]) A. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925.

Gleichgewicht halten. Im Abschnitt III sind die Effekte 1 und 2 größtenteils beendet, wodurch die chemische Wirkung überwiegt und ein Steigen der Durchlässigkeit verursacht.

Bei den im Vakuum eingeschlossenen Schichten wird der chemische Einfluß in Abschnitt I ausgeschaltet. Im ersten Teil von I (Zeitintervall zwischen den ersten beiden Messungen) haben wir die Wirkung der Strukturänderung allein vor uns. Der Abfall ist viel größer als beim ersten Versuch, da der entgegenwirkende chemische Einfluß wegfällt. Nachdem die Schicht an Luft gebracht wird, wirkt die Gaseinsaugung und die chemische Veränderung. Die Gaseinsaugung ist bald beendet, so daß der chemische Einfluß schließlich allein vorhanden ist und eine starke Durchlässigkeitserhöhung verursacht. Abschnitt II verschwindet in diesem Falle.

Quantitative Angaben über die Größe des Einflusses der drei Effekte auf die Lichtdurchlässigkeit von Silberschichten werden in einer späteren Mitteilung bekanntgegeben.

Zusammenfassung. Es wird festgestellt, daß es analog zu den durch Widerstandsmessungen an kathodenzerstäubten dünnen Silberschichten gefundenen Alterungserscheinungen auch optisch mittels Lichtdurchlässigkeitsmessungen nachweisbare Alterungserscheinungen gibt. Aus der Art der zeitlichen Durchlässigkeitsänderung wird auf das Vorhandensein von drei Effekten, der Strukturänderung ,der Gaseinsaugung und einer chemischen Veränderung geschlossen, durch deren Existenz sich das Verhalten der Silberschichten erklären läßt. Die optisch feststellbare Alterung der Silberschichten ist nur in einem bestimmten Dickenbereich ausgeprägt vorhanden und ist bei Schichten von 5 mμ Dicke von größter Wirkung.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Lichtstarker Monochromator.

Von **H. R. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Beschreibung eines Monochromators mit Kollimatorlinse vom Öffnungsverhältnis 1 : 1. Kennzeichnung des Korrektionszustandes.

Die Lichtstärke eines Monochromators ist einerseits durch die Öffnung und den Bau der Objektive, andererseits durch die Zahl der reflektierenden Flächen und die Absorption bestimmt. Als Objektive dienen gewöhnlich Systeme, die nach Art der Fernrohrobjektive gebaut sind, bei denen also das Öffnungsverhältnis, selbst wenn sie dreilinsig gewählt werden, über 1 : 3 kaum gesteigert werden kann. Die Lichtverluste durch Reflexion und Absorption entstehen in der Hauptsache im dispergierenden Teil und sind somit durch die Größe der erforderlichen Zerstreuung bestimmt, doch darf nicht außer acht gelassen werden, daß mit wachsendem Öffnungsverhältnis der Linsen auch die Abmessungen der Prismen zunehmen, der vergrößerte Glasweg also auch die Absorption beeinflußt. Wollte man durch Wahl kleinerer Abmessungen diese Verluste verringern, so würde die Ausdehnung des Spektrums in gleichem Verhältnis abnehmen; das Auflösungsvermögen könnte nur ungeändert bleiben, wenn gleichzeitig die Breite des Eintrittsspaltes entsprechend verkleinert würde, wodurch wiederum Lichtverluste entstehen können.

Die Aufgabe, eine wesentlich höhere Lichtstärke zu erzielen, wie sie für manche Zwecke — im vorliegenden Falle für biologische Untersuchungen — wünschenswert erschien, konnte also zufriedenstellend nur gelöst werden, wenn es gelang, das Öffnungsverhältnis wesentlich zu steigern. Bei Beschränkung auf das sichtbare Gebiet gelingt es, wenn geeignete Gläser gewählt werden, dreiteilige Objektive zu berechnen, die für eine nutzbare Öffnung 1 : 1 noch eine zur Ausführung geeignete Form aufweisen. Als brauchbar hat sich erwiesen die Kombination von SK 1 und SF 3.

Werden als Radien gewählt:

$$\begin{array}{lll} r_1 = +\ 135{,}34 & & \\ & d = 31{,}42, \quad \text{SK 1} & \\ r_2 = -\ 73{,}39 & & \\ & d = 3{,}04, \quad \text{SF 3} & \\ r_3 = -\ 2620{,}6 & & \text{Durchmesser 100 mm,} \\ & d = 0{,}0, \quad \text{Luft} & \\ r_4 = +\ 73{,}83 & & \\ & d = 19{,}26, \quad \text{SK 1} & \\ r_5 = +\ 742{,}99 & & \end{array}$$

so ist der größte Zonenfehler der sphärischen Abweichung nicht ganz 1 mm, die größte Abweichung von der Sinusbedingung bei 100 mm Brennweite 0,11 mm (siehe Fig. 1).

Unter Verwendung von Rutherford-Prismen in Youngscher Anordnung ergab sich dann der in Fig. 2 wiedergegebene Aufbau des Monochromators. Der vor dem Spalt angeordnete dreiteilige, sphärisch und auf Sinusbedingung möglichst weitgehend korrigierte Kondensor C leuchtet den Spalt S_1 aus, hinter dem das oben näher bezeichnete Objektiv sich befindet. Die Prismenkombination P liegt im parallelen Strahlengang und wird annähernd im Minimum der Ablenkung durchlaufen. Die für das sichtbare Spektralgebiet notwendige Drehung der Prismen beträgt 5^0, wenn als Material für diese die Glasarten B K 1 und F 2 gewählt werden und der brechende Winkel

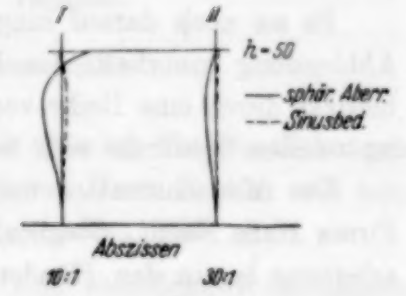


Fig. 1.
Korrektionszustand der Objektive.

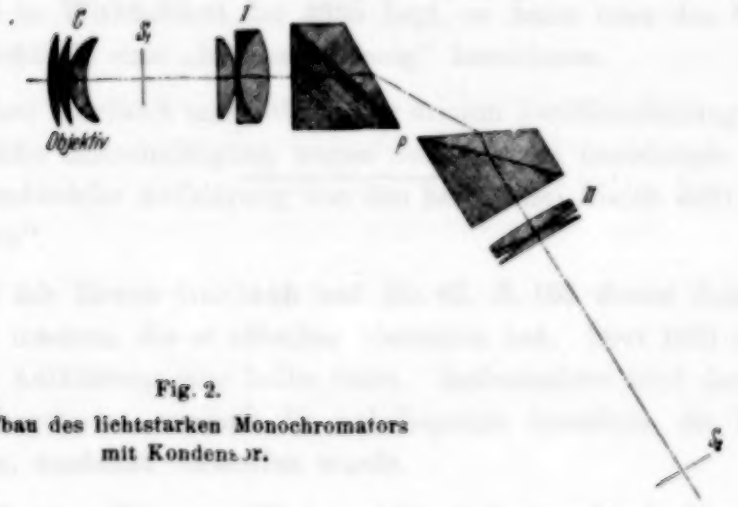


Fig. 2.
Aufbau des lichtstarken Monochromators mit Kondensor.

des Flintprismas 45^0 ist. Um die erforderliche Ausdehnung des Spektrums zu erzielen, ist die Brennweite des zweiten Objektivs auf 300 mm erhöht, das Öffnungsverhältnis also auf 1 : 3 erniedrigt worden. Die Höhe des Eintrittsspaltes kann dann bis zu 12 mm vergrößert werden; die Definition der Linien ist bis zu einer Höhe von nahezu 40 mm derart, daß selbst im langwelligen Gebiet noch Linien vom Abstand 1 mμ getrennt werden können. Der Austrittsspalt S_2 muß selbstverständlich gekrümmt sein.

Bei den großen Glasmassen — es sind etwa 7 kg erforderlich — ist auf festen Aufbau besondere Sorgfalt zu verwenden. Sämtliche Teile sind deshalb auf einem starken in der Höhe verstellbaren Träger befestigt, die Prismen überdies noch entlastet, damit bei der Verstellung der Übergang stockungsfrei erfolgt. Der Träger ist auf einem weit ausladenden Dreifuß in der Höhe verstellbar.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der großen Lichtstärke die Abblendung innerhalb der Rohre unbedingt erforderlich ist. Sie wird bewirkt durch eine Reihe von Blenden, die sowohl im Kollimatorrohr wie im zweiten Spaltrohr sich befinden.

Der Monochromator mit dem zugehörigen Kondensator ist von der Firma Halle Nachf., Steglitz, ausgeführt worden; die konstruktive Durcharbeitung lag in den Händen des Herrn Ing. Neubauer.

Zusammenfassung. Dreiteilige Objektive aus Schwerkron und Schwerflint ermöglichen den Bau eines lichtstarken Monochromators, bei dem unter Verwendung zweier um je 30^0 ablenkender Rutherford-Prismen Spalthöhen von rund $^1/_8$ der Brennweite benutzt werden können und eine Trennung von mindestens 1 mμ erzielt wird.

Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Gerlach zu dem „Bunten Wasserstoff“[1]).

Von **A. Güntherschulze** in Dresden.

(Eingegangen am 23. Januar 1934.)

1. Die ersten beiden von Herrn Gerlach zitierten Veröffentlichungen sind nicht von Herrn Betz und mir, sondern von Herrn Keller und mir, und die erste ist nicht aus dem Jahre 1937, sondern 1933.

2. In unserer zweiten Veröffentlichung sind sämtliche Wellenlängen mit dem Zusatz „etwa“ versehen und abgerundete Zahlen. Weiter heißt es: „Diese Erscheinungen sowie das Spektrum der Entladung sollen später untersucht werden.“ In der späteren Veröffentlichung heißt es dann in Übereinstimmung hiermit, daß die Linien zunächst nur roh gemessen waren. Wenn aber eine „roh“ gemessene Linie mit „etwa 4350“ angegeben wird und in Wirklichkeit bei 4358 liegt, so kann man das beim besten Willen nicht als eine „falsche Messung“ bezeichnen.

3. Herr Gerlach schreibt: In der dritten Veröffentlichung wird „ohne irgendwelche Entschuldigung wegen der früheren unrichtigen λ-Angaben, ohne irgendwelche Aufklärung von den hellen drei Linien 5461, 4358, 4047 gesprochen“.

Darf ich Herrn Gerlach auf Bd. 83, S. 153 dieser Zeitschrift aufmerksam machen, die er offenbar übersehen hat. Dort füllt die von ihm vermißte Aufklärung eine halbe Seite. Insbesondere wird dort auch ausführlich begründet, weshalb die naheliegende Annahme, die Linien seien Hg-Linien, zunächst verworfen wurde.

4. „Bunter Wasserstoff“ ist nicht einfach „durch Hg-Dampf verunreinigter Wasserstoff“, sondern „durch Hg-Dampf verunreinigter und gleichzeitig durch Anwendung von P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst hochgradig getrockneter Wasserstoff“. Die in jeder Beziehung verblüffenden Intensitätsänderungen, die dabei auftreten, habe ich in Verbindung mit meinen genannten Mitarbeitern zum erstenmal festgestellt. Ich möchte Herrn Gerlach empfehlen, sich eine derartige Glimmentladung einmal

---

[1]) W. Gerlach. ZS. f. Phys. **87**. 409. 1934.

anzusehen. Ich glaube, er wird auch über ihr von der einer Glimmentladung in normal getrocknetem, mit Hg verunreinigtem Wasserstoff vollkommen abweichendes, außerordentlich farbenprächtiges Aussehen sehr erstaunt sein.

5. Genau so, wie man statt „mit mehr als 2,3% Kohlenstoff verunreinigtes Eisen" kurzweg „Gußeisen" sagt, obwohl die charakteristischen Eigenschaften dieser Eisensorte nicht auf dem Eisen, sondern auf dem Kohlenstoff beruhen, werde ich auch künftig statt „durch Hg-Dampf verunreinigter und gleichzeitig durch Anwendung von P_2O_5 im Entladungsgefäß selbst hochgradig getrockneter Wasserstoff" kurzweg „Bunter Wasserstoff" sagen, da genügend feststeht, was damit gemeint ist.

Die lichtelektrische Grenzwellenlänge von Tantalcarbid.

Von **A. Engelmann** und **H. Teichmann** in Dresden.

(Eingegangen am 28. Februar 1934.)

Die metallähnlichen Eigenschaften des TaC [metallische Leitung-hoher Leitwert[1]); Supraleitfähigkeit[2])] ließen die Feststellung wünschenswert erscheinen, ob auch das lichtelektrische Verhalten dem der Schwermetalle gleicht. An hochgesinterten TaC-Drähten (Durchmesser 0,5 mm), die wir freundlicherweise durch Vermittlung des Herrn Direktor Dr. E. Friedrich von der Studiengesellschaft des Osramkonzerns zur Verfügung gestellt erhielten, wurde die spektrale lichtelektrische Verteilung im unentgasten, teilweise entgasten und hochentgasten Zustande gemessen. Im unentgasten Zustande lag die Grenzwellenlänge zwischen 265 und 280 mμ. Nach zwei Glühungen (je 6 sec bei 1375° K schwarzer Temperatur) konnte die Grenze aus der spektralen Verteilungskurve bei 315 mμ ermittelt werden. Durch 260 Glühungen (wie oben) ließ sich eine weitgehende Entgasung erreichen. Aus der Kurve der spektralen Verteilung wurde die Grenzwellenlänge zu 310 mμ festgestellt. Die Kurve verläuft in der auch sonst bei dem normalen äußeren Photoeffekt festgestellten Weise. Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Grenzwellenlänge von der Entgasung entspricht dem bei den meisten Schwermetallen beobachteten und von M. Sende und H. Simon[3]) zuerst beschriebenen Verlauf.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) E. Friedrich, Techn.-Wiss. Abhandl. d. Osram-Konz. **1**, 335, 1930. — [2]) W. Meissner u. H. Franz, Naturwiss. **18**, 418, 1930. — [3]) M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.

Berichtigung

zu unserer Arbeit: Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit *p*-*p*-Bindung[1]).

Von **H. Lessheim** und **R. Samuel** in Aligarh, Br.-Indien.

(Eingegangen am 28. Februar 1934.)

In der angegebenen Arbeit sind bedauerlicherweise folgende Irrtümer unterlaufen und bei der Korrektur nicht bemerkt worden:

S. 639 in Fig. 1 lies	5,66	7,50	4,46
statt	5,75	7,58	4,65

S. 643, Zeile 2 lies 6,70 Volt statt 7,64 Volt,
Zeile 3 lies 10,67 Volt statt 11,78 Volt,
Zeile 11 lies 4,46 Volt statt 2,34 Volt.

S. 653: Im Text und in der zugehörigen Fig. 11 ist versehentlich von dem Term $sp^3\,{}^5S$ die Rede. Mit Rücksicht auf den entstehenden ${}^1\Sigma$-Term muß es überall $sp^3\,{}^3S$ heißen. Alle daran geknüpften Überlegungen, auch die Abschätzung, bleiben unverändert.

[1]) ZS. f. Phys. **84**, 637, 1933.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

Widerstandsänderung von Nickel, Eisen und Wismut in tonfrequenten Wechselmagnetfeldern.

Von **J. Müller** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Messung der Widerstandsänderung in schwachen Wechselmagnetfeldern angegeben und die hierbei auftretenden Erscheinungen werden untersucht.

Werden metallische Leiter, insbesondere Nickel, Eisen und Wismut, in ein Magnetfeld gebracht, so verändert sich ihr Ohmscher Widerstand. In der vorliegenden Arbeit soll die Widerstandsänderung in zeitlich veränderlichen Magnetfeldern untersucht werden. Die Untersuchungsmethode ist dabei die folgende: In einem konstanten Magnetfeld, dem ein Wechselmagnetfeld überlagert ist, befindet sich die Probe in Form eines Drahtes. Sobald durch die Probe ein Gleichstrom $\bar{i}$ geschickt wird, entsteht über derselben, da sich der Widerstand periodisch mit der Wechselfeldstärke ändert, eine Wechselspannung, deren erste Harmonische gemessen wird. Sei $\tilde{E}$ die gemessene Spannung, $\bar{V}_0 = \bar{i}\, R_0$ die Gleichspannung, die der Strom $\bar{i}$ über dem Draht außerhalb des Magnetfeldes hervorruft, und $\tilde{\mathfrak{H}}$ die Stärke des Wechselfeldes, so werde durch die Beziehung: $\tilde{E} = S\, \bar{V}_0 \tilde{\mathfrak{H}}$ eine Größe S bestimmt. S ist die spezifische Spannung, bezogen auf die Einheit der Gleichspannung $\bar{V}_0$ (1 Volt) und die Einheit der Feldstärke (1 Amp./cm). Im allgemeinen wird S aus zwei Anteilen bestehen, einem, der mit dem Wechselfeld in Phase ist, und einem, der gegenüber dem Wechselfeld zeitlich um 90^0 verschoben ist. Der Wert, welchem S für sehr kleine Wechselmagnetisierungen und geringe Frequenzen zustrebt:

$$S = \frac{\tilde{E}}{\bar{V}_0 \tilde{\mathfrak{H}}} = \frac{\bar{i}\, \tilde{R}}{i R_0 \tilde{\mathfrak{H}}} = \frac{1}{R_0} \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\mathfrak{H}},$$

stellt den reversiblen Quotienten aus der relativen Widerstandsänderung und der Feldstärkeänderung dar. Die maximalen Beträge von S für Nickel und Eisen liegen etwa in der Größenordnung von $\frac{1}{2}\, 10^{-4}$ und 10^{-5}. Dies bedeutet, daß eine Änderung des magnetischen Feldes um 1 Amp./cm eine relative Widerstandsänderung um $^1/_{200}$ bzw. $^1/_{1000}\%$ hervorruft. Wird V_0 mit Rücksicht auf eine nicht zu große Länge und Strombelastung des

Drahtes etwa 0,03 Volt und das Wechselfeld $\tilde{\mathfrak{H}}$ etwa 3 Amp./cm gewählt, so ergeben sich für $\tilde{E}$ Spannungen von $\sim 10^{-5}/2$ bzw. 10^{-6} Volt. Die Messung solch kleiner Wechselspannungen erfordert eine empfindliche Meßanordnung. Es wird eine Nullmethode verwendet. Die Wechselspannung $\tilde{E}$ wird mit Hilfe eines Wechselstromkompensators nach Größe und Richtung kompensiert. Als Nullinstrument dient ein Telephonhörer in Verbindung mit einem Röhrenverstärker mit Resonanzkreisen.

Den Aufbau der gesamten Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Zur Erzeugung der Wechselströme wird ein Röhrengenerator benutzt. Derselbe

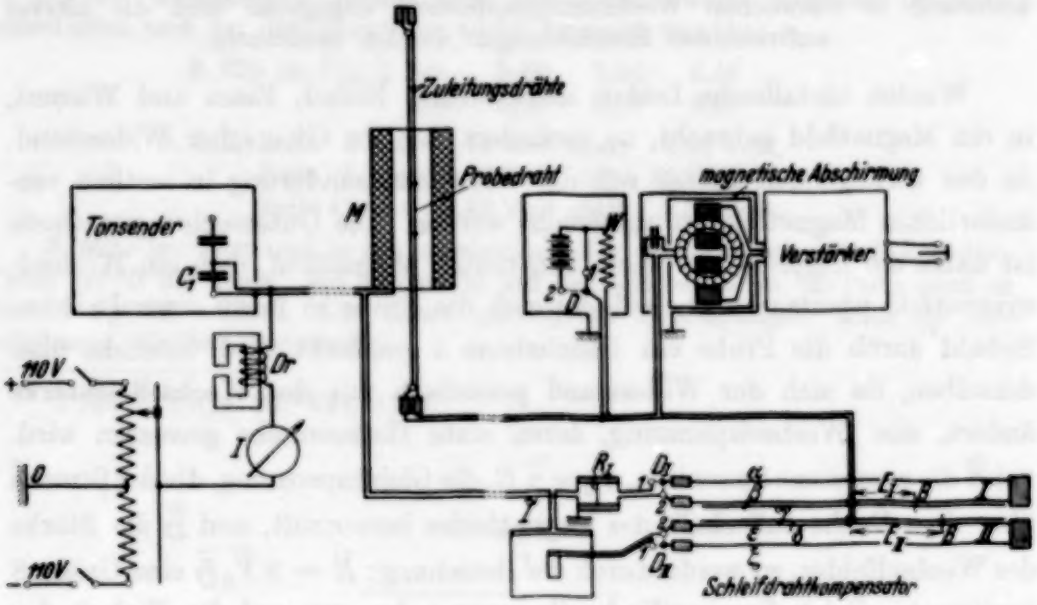


Fig. 1. Aufbau der Versuchsanordnung.

besteht aus einem Steuersender und einem Verstärker. Der Steuersender arbeitet in der gewöhnlichen induktiven Rückkopplungsschaltung mit Spulen ohne Eisenkern zur Vermeidung von Oberwellen. Im Anodenkreis der Verstärkerröhre befindet sich die eigentliche Untersuchungsspule (kurz M, Magnetisierungsspule, genannt) zur Herstellung der magnetischen Felder. Zusammen mit dem Kondensator C_1 bildet sie einen Schwingungskreis, der auf die Frequenz des Steuersenders abgestimmt ist. Die Einstellung eines bestimmten Wechselfeldes geschieht durch Veränderung der Kopplung zwischen der Gitterspule des Verstärkers und der Schwingspule des Steuersenders. Bei Verwendung der Rundfunkverstärkerröhre RE 134 mit einem normalen Ruhestrom von 20 mA erhält man im abgestimmten Schwingungskreis einen maximalen effektiven Wechselstrom von 0,1 Amp. und damit bei einer Spulenkonstante $c = 100$ (1/cm) ein maximales effektives Wechsel-

feld von 10 Amp./cm. Die Spulenkonstante c stellt dabei den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Felde in der Spulenmitte und der Stromstärke in der Spule dar. Die Messung der Stärke des Wechselfeldes erfolgt durch die Bestimmung der Wechselspannung $\widetilde{U}$ über der Spule mit Hilfe eines kompensierten Röhrenvoltmeters. Aus dieser Spannung $\widetilde{U}$, der Selbstinduktion L, der Kreisfrequenz ω, dem Wirkwiderstand R und der Spulenkonstante c errechnet sich dann die Größe des Feldes zu:

$$\widetilde{\mathfrak{H}} = \frac{\widetilde{U}}{\sqrt{R^2 + (\omega L)^2}}\, c.$$

Durch M wird gleichzeitig ein Gleichstrom geschickt, der zur Erzeugung des konstanten Magnetfeldes dient. Die Zuführung des Gleichstroms J erfolgt über die Drossel Dr. Dieselbe besitzt einen lamellierten Eisenkern mit großem Luftspalt, um auch bei starken Gleichströmen eine gute Drosselwirkung zu erzielen. Der Gleichstrom kann mittels eines Potentiometers, welches an eine Spannung von + 110 bzw. — 110 Volt angeschaltet ist, zwischen ± 3,8 Amp. verändert werden und damit das Gleichstrommagnetfeld zwischen ± 380 Amp./cm.

Die Messung der Wechselspannung $\widetilde{E}$ erfolgt mit dem Kompensationsverfahren nach Geyger[1]). Die für den Kompensator notwendigen um 90° gegeneinander in der Phase verschobenen Spannungen werden mit Hilfe eines Widerstandes R_I, der aus zwei Metallklötzen besteht, zwischen denen ein kurzer Konstantandraht ausgespannt ist, und eines kleinen festen Lufttransformators hergestellt. Der Widerstand R_I und die Primärspule des Lufttransformators sind mit M in Reihe geschaltet. Über dem Widerstand R_I und der Sekundärspule des Lufttransformators sind Schleifen angeschlossen, welche den eigentlichen Meßdraht β bzw. ε und einen Draht α bzw. ζ als Vorwiderstand zur Veränderung des Meßbereiches enthalten. Die Abnahme der Spannungen an den Meßdrähten β und ε geschieht nicht durch bewegliche Leitungen, sondern durch eine geometrisch genau definierte Leiterführung zur Vermeidung von Störungen durch Induktionswirkungen des magnetischen Streufeldes der M und zur Festlegung des Phasenfehlers. Zu diesem Zwecke sind parallel zu den Meßdrähten β und ε in geringem Abstand Kupferdrähte γ und δ ausgespannt. Die Brücken B, welche längs den Meßdrähten und Kupferdrähten beweglich angeordnet sind, dienen zum Abgreifen der Spannungen. Werden die Drähte in der gezeichneten Weise (Fig. 1) verbunden, so lassen sich Span-

[1]) W. Geyger, Arch. f. Elektrot. **12**, 370, 1923.

nungen erzeugen, welche in jede beliebige Phasenlage gegenüber dem Wechselstrom und damit dem Wechselstromfeld in der M gebracht werden können. Stehen die Drehschalter D_{I} und D_{II} in den Stellungen 0 bis 1, so können Spannungen am Meßdraht abgenommen werden. In den Stellungen 0 bis 2 sind die Meßschleifen stromlos und an dieser Stelle kurzgeschlossen. Die Bedeutung dieser Schalter zur Bestimmung der Frequenz wird später erläutert werden.

Die Phasenfehler der Spannungen E_{I} und E_{II} gegenüber dem Wechselstrom $\tilde{J}$ lassen sich aus den geometrischen Abmessungen und den Widerständen bestimmen. Bei dem verwendeten Kompensator betrugen dieselben bei einer Frequenz von 1000 Perioden etwa $2^0/_{00}$.

Für die Wechselfeldstärke in der M gelten dieselben Phasenabweichungen wie für den Wechselstrom $\tilde{J}$, da beide in Phase sind. Dicke Metallteile, in denen Wirbelströme hervorgerufen werden könnten, die zu einer Phasenabweichung zwischen Feld und Strom führen, sind beim Aufbau der Spule vermieden. Mittels einer kleinen Prüfspule, in der eine Spannung induziert wird, die genau um 90^0 gegenüber dem Feld verschoben ist, wurde die Phasenlage des Feldes gegenüber den Spannungen des Kompensators nachgeprüft. Bei der Messung muß darauf geachtet werden, daß die Prüfspule von den elektrostatischen Feldern der M geschützt ist. Da der induktive Widerstand bei 1150 Perioden den Wirkwiderstand der M überwiegt, so sind die Wechselspannungen über M praktisch um 90^0 gegenüber dem Strom $\tilde{J}$ verschoben und damit die Verschiebungsströme des elektrostatischen Spulenfeldes mit $\tilde{J}$ in Phase. Gelangen Verschiebungsströme zur Prüfspule, so erzeugen dieselben in den Widerständen der Zuleitungen Spannungen, die mit $\tilde{J}$ in Phase sind und die bei der Kompensation eine scheinbare Phasenabweichung des Magnetfeldes gegenüber dem Strom $\tilde{J}$ anzeigen würden. Die Abschirmung geschah durch einen geerdeten und geschlitzten Zylinder aus Stanniolfolie.

Die Anordnung zur Feststellung der Kompensation besteht aus einem insgesamt Vier-Röhren-Verstärker, einem drei-Röhren-Widerstandskapazitätsgekoppelten Verstärker mit einem Abstimmkreis am Eingang und Ausgang desselben und einer Endröhre zur Aufnahme des Telephons. Die verwendeten Röhren (Telefunken) sind der Reihe nach zwei Schirmgitterröhren RES 44, eine RE 134 und eine RE 154. Die Induktivitäten der Resonanzkreise sind Ringspulen mit einem aus gewöhnlichem Eisendraht (Durchmesser 0,2 mm) gewickelten Eisenkern, die gleichmäßig mit Kupferdraht bewickelt sind. Die Ringspule am Eingang des Verstärkers besitzt

primär 400 Windungen und trägt zwei Sekundärspulen mit je 5000 Windungen. Die beiden Spulen sind diametral angeordnet und dabei für die Felder in der Ringspule in Serie geschaltet. Die Wirkung äußerer störender Felder hebt sich dann bis auf einen Betrag auf, der durch Ungleichheiten der Spulen und magnetische Unsymmetrien verursacht ist. Um die induzierenden Einwirkungen des Magnetfeldes der M, die in einer Entfernung von 1,5 m aufgestellt ist, vollkommen zu vermeiden, befindet sich die Ringspule in einem Eisenzylinder von 5 mm Wandstärke mit abschraubbaren Gußkappen. Die gesamte Verstärkeranordnung, einschließlich Batterien und Telephonleitung, ist elektrostatisch abgeschirmt. Zur Abschwächung von Störungen (Klirren der Röhren), die durch mechanische Erschütterungen des Bodens hervorgerufen werden, ist der gesamte Drei-Röhrenverstärker an Gummifäden aufgehängt, wobei die Zuführung der Betriebsspannungen durch dünne biegsame Drähte erfolgt. Die Empfindlichkeit der Anordnung war bei Verwendung eines Telefunkenhörers EH 333 etwa 10^{-8} Volt bei 1150 Perioden und einem Widerstand der Probe von etwa 3 Ohm, wie er bei den Messungen etwa betrug. Die Empfindlichkeit durch Vergrößern der Röhrenanzahl zu steigern ist zwecklos, da bei zunehmender Lautstärke der Störungen die subjektive Empfindlichkeit sinkt. Der Anteil, welchen der Resonanzkreis am Eingang des Verstärkers an der Verstärkung besitzt, ist ein 100facher. Demnach konnten etwa 10^{-6} Volt am Gitter der ersten Röhre gerade noch aus den Störungen des Verstärkers herausgehört werden.

Die Vorrichtung zum Anlegen einer Gleichspannung $\overline{V}$ an die Probe besteht aus einer Batterie, einem Widerstand W und dem Schalter D. W ist gegenüber dem Widerstand der Probe sehr groß gewählt (etwa 300mal), so daß von einer Korrektur der zu messenden Spannung (Fehler etwa $3^0/_{00}$) abgesehen werden kann. Die Batterie (10 Volt) wird durch den Schalter D in der Weise in den Stromkreis eingeschaltet, daß der Gesamtwiderstand unverändert bleibt. Bei der Einschaltung der Batterie durch Übergang von der Stellung 0 bis 1 auf 0 bis 2 des Schalters D muß darauf geachtet werden, daß in der durch die Batteriezuleitungen gebildeten Schleife keine Spannungen von seiten des Streufeldes der M induziert werden. Um dies zu vermeiden, befindet sich die gesamte Anordnung in einem geerdeten Behälter aus 2 mm starkem Eisenblech.

Die Bestimmung der Frequenz der Magnetfelder geschieht mit Hilfe des Kompensators. Hierzu dienen die Schalter D_{I} und D_{II}. In der Stellung 0 bis 1 können an den Meßdrähten Spannungen abgenommen werden.

In der Stellung 0 bis 2 sind die Schleifen stromlos und dafür an dieser Stelle kurzgeschlossen. Die Messung geht nun so vor sich, daß eine Brücke fest eingestellt und die andere so lange verschoben wird, bis in einem an Stelle des Telephons eingeschalteten Röhrenvoltmeter der gleiche Ausschlag hervorgerufen wird, wenn einmal D_{I} auf Stellung 0 bis 1 und D_{II} auf 0 bis 2 und dann D_{I} auf 0 bis 2 und D_{II} auf 0 bis 1 steht. Man erreicht hierdurch, daß bei beiden Messungen der Widerstand des Kompensationskreises unverändert bleibt. Es gilt dann: $E_{\mathrm{I}} = E_{\mathrm{II}}$. Sind l_{I} und l_{II} die abgelesenen Längen, e_{I} und e_{II} die Spannungen pro Millimeter Meßdrahtlänge, so erhält man:

$$e_{\mathrm{I}} l_{\mathrm{I}} = e_{\mathrm{II}} l_{\mathrm{II}}.$$

Da e_{II} proportional der Frequenz ist, kann aus der Beziehung dieselbe bestimmt werden.

Untersuchung von Nickel und Eisen in longitudinalen Magnetfeldern.

Die Stromrichtung in der Probe ist hierbei parallel zu den Magnetfeldern. Zunächst seien die Gesichtspunkte angegeben, welche bei der Dimensionierung der Proben zu beachten sind. Die Länge der Probe ist durch die Länge des homogenen Feldbereiches der M bestimmt. Die Abweichung des Feldes auf der Spulenachse in der Entfernung $l/2$ von der Spulenmitte beträgt in erster Näherung:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(\frac{l}{a}\right)^2 \frac{D^2 + Dd + d^2}{a^2};$$

$a = 20$ cm, die Gesamtlänge der M, $D = 4$ cm, $d = 2$ cm, der äußere und innere Wicklungsdurchmesser. Bei einer Länge der Proben $l = 8$ cm ergibt sich eine Verringerung um etwa $^1/_2\,\%$ gegenüber dem Feld in der Spulenmitte. Infolge der entmagnetisierenden Wirkung der an den Enden der Drähte austretenden Kraftlinien besteht zwischen der Feldstärke im Draht und der durch den Strom in der M hervorgerufenen Feldstärke ein Unterschied. Derselbe ist für Gleich- und Wechselfelder wegen der Verschiedenheiten der Permeabilitäten verschieden und wird um so kleiner, je größer das Verhältnis der Länge zum Durchmesser gewählt ist. Da das Verhältnis bei einer Drahtstärke $d = 0{,}0051$ cm größer als 1000 ist, kann von einer Korrektur abgesehen werden. Weiterhin soll noch gezeigt werden, daß durch den magnetischen Hauteffekt kein nennenswerter Fehler hervorgerufen wird. Ist $\mathfrak{H}_0$ die Feldstärke auf der Drahtachse, $\mathfrak{H}_r$ die Feldstärke

im Abstand r von der Drahtachse, so gilt bekanntlich: $\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_0 J_0(kr)$, wobei $k = \sqrt{j\omega\Theta\lambda}$ ist, und für kleine Argumente (kr):

$$\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_0\left(1 + \frac{(kr)^2}{4} + \cdots\right),$$

$$\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_0\left(1 + \frac{j^2\omega\Theta\lambda r^2}{4} - \cdots\right).$$

Zwischen $\mathfrak{H}_0$ und $\mathfrak{H}_r$ besteht somit eine Phasenverschiebung, und zwar eilt $\mathfrak{H}_0$ gegenüber $\mathfrak{H}_r$ zeitlich nach. $\mathfrak{H}_r$ ist identisch mit der äußeren Feldstärke und ist die Größe, auf welche die Spannungen des Kompensators bezogen sind. Für Nickel mit einer maximalen Wechselstrompermeabilität $\mu = 18$ (siehe Fig. 3) und der Leitfähigkeit $\lambda = 10^5$ (1/Ohm cm) beträgt die Phasenabweichung bei einer Frequenz $\nu = 1150$ Perioden und der Drahtstärke $2r = 0{,}005$ (cm):

$$\psi = \frac{1}{4}\omega 4\pi\mu\, 10^{-9}\lambda r^2 = \frac{1}{4} 2\pi\, 1150 \cdot 18 \cdot 4\pi\, 10^{-9}\, 10^5 \frac{0{,}005^2}{4} = 2{,}5 \cdot 10^{-4};$$

ψ ist kleiner als die Phasenfehler des Kompensators.

Bei der Untersuchung wurden Nickel- und Eisendrähte von der Firma Hartmann & Braun verwendet. Zur Befestigung der Probedrähte wurden an ihren Enden Kupferdrähte angelötet, mit deren Hilfe die Probe frei innerhalb der M ausgespannt werden konnte. M war beweglich angeordnet und trug Markierungen, durch welche eine genaue Einstellung der Spulenachse in die Drahtachse ermöglicht wurde. Als Rückleitung diente ein Kupferdraht, der in einer Entfernung von ~ 1 mm parallel zur Probe geführt wurde. Es ließ sich nicht vermeiden, daß in der durch die beiden Drähte gebildeten Schleife noch Spannungen induziert wurden. Diese rühren von den Induktionswirkungen des Spulenfeldes selbst und der an den Enden der Drähte austretenden Kraftlinien her. Außerdem entstehen in den Probedrähten bei einer Torsion derselben Induktionsspannungen. Vor jeder Messung werden diese Spannungen kompensiert. Wird nun eine Gleichspannung $\overline{V}$ an die Probe gelegt, indem Schalter D von Stellung 0 bis 1 auf Stellung 0 bis 2 eingestellt wird, so entsteht eine Wechselspannung über der Probe, welche zwei Komponenten besitzt, wobei die eine E'_{I} mit dem Felde in Phase, die andere E'_{II} um 90^0 gegenüber dem Feld verschoben ist. Sind l'_{I} und l'_{II} die Längenunterschiede der beiden Kompensationsstellungen vor und während des Anlegens der Gleichspannung $\overline{V}$, e_{I} und e_{II} die Spannungen pro Millimeter Meßdrahtlänge, so gilt:

$$E'_{\mathrm{I}} = e_{\mathrm{I}} l'_{\mathrm{I}} \quad \text{und} \quad E'_{\mathrm{II}} = e_{\mathrm{II}} l'_{\mathrm{II}}.$$

Führt man für E'_{I} und E'_{II}, $E'_{\mathrm{I}} = S_{\mathrm{I}} \bar{V} \tilde{\mathfrak{H}}$ und $E'_{\mathrm{II}} = S_{\mathrm{II}} \bar{V} \tilde{\mathfrak{H}}$ ein, so erhält man für S_{I} und S_{II}:

$$S_{\mathrm{I}} = \frac{e_{\mathrm{I}}}{\bar{V} \cdot \tilde{\mathfrak{H}}} l_{\mathrm{I}}, \quad S_{\mathrm{II}} = \frac{e_{\mathrm{II}}}{\bar{V} \tilde{\mathfrak{H}}} l_{\mathrm{II}}.$$

Nach jeder Messung wird die ursprüngliche Kompensationseinstellung nachgeprüft. Den Verlauf von S_{I} und S_{II} in Abhängigkeit von dem longitudinalen Gleichstromfeld $\bar{\mathfrak{H}} l$ zeigt für Nickel Fig. 2. Die Kurve wurde

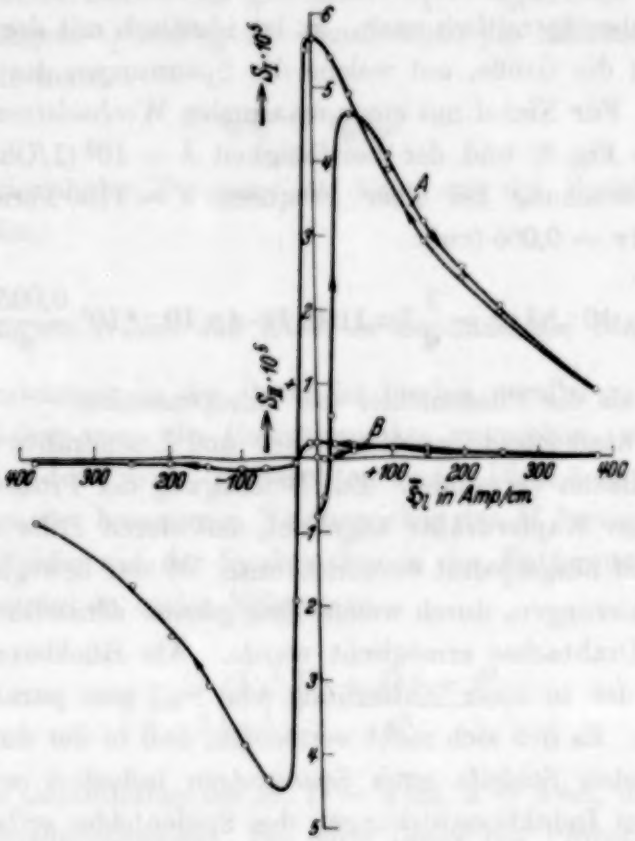


Fig. 2. Untersuchung von Nickel. Durchmesser = 0,0051 cm.
A. Verlauf der mit dem Wechselfeld in Phase befindlichen Spannung in Abhängigkeit vom Gleichstromfeld $\bar{\mathfrak{H}}_l$.
B. Verlauf der gegenüber dem Wechselfeld um 90° nacheilenden Spannung in Abhängigkeit vom Gleichstromfeld $\bar{\mathfrak{H}}_l$.
$\tilde{\mathfrak{H}}_{l_{\mathrm{eff.}}} = 3$ Amp./cm; $\bar{V} = 30$ mV; zirkulare Randfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}}_t = 0{,}64$ Amp./cm.

in der Weise erhalten, daß, nachdem der Probedraht in die Richtung der Spulenachse eingestellt war, zunächst mit einem von maximal 400 Amp./cm allmählich auf Null abnehmenden Wechselfeld entmagnetisiert wurde, das mit dem Wechselstrom eines 500 Perioden-Generators erzeugt wurde. Sodann wurde ein Wechselfeld von 3 Amp./cm eingestellt, welches während der Dauer des ganzen Versuchs stets eingeschaltet blieb. Die Frequenz

des Wechselfeldes betrug 1150 Perioden. Nunmehr wurde das Gleichstromfeld $\bar{\mathfrak{H}}_l$ von Null an auf 380 Amp./cm gesteigert und dann von diesem Werte auf — 380 Amp./cm verändert. An verschiedenen Punkten wurden hierbei S_I und S_{II} in der oben angegebenen Weise bestimmt. Das erdmagnetische Feld war dabei nicht kompensiert. Bei der Messung betrug die Gleichspannung $\bar{V} = 0{,}03$ Volt und bei einem Widerstand der Probe von 3 Ohm der Meßstrom 10 mA und damit die zirkulare Randfeldstärke bei einem Drahtdurchmesser $d = 0{,}0051$ cm:

$$\bar{\mathfrak{H}}_t = \frac{\bar{i}}{d\,\pi} = \frac{10^{-2}}{0{,}0051\,\pi} = 0{,}64\ (\text{Amp./cm}).$$

Solange der Meßstrom klein war (10 mA), konnte kein Unterschied in den Kompensationsstellungen vor dem Einschalten und nach dem Ausschalten des Meßstroms festgestellt werden. Steigerte man jedoch den Meßstrom auf 50 mA und damit die zirkulare Randfeldstärke auf 3,1 Amp./cm, so verschwand zwar die Spannung E'_I mit dem Meßstrom, jedoch war die Spannung E'_{II} nicht vollständig rückgängig.

Die bemerkenswerteste Erscheinung ist das Auftreten einer Spannung, die gegenüber der Wechselfeldstärke zeitlich nacheilt. Der maximale Winkel beträgt etwa $\frac{S_{II}}{S_I} \sim 0{,}02$.

Die Ursachen, die für eine derartige Phasenverschiebung verantwortlich gemacht werden können, sollen im folgenden angegeben werden.

1. Da E'_{II} eine Spannung darstellt, die gegenüber dem Wechselfeld um 90^0 in der Phase verschoben ist, so kann dieselbe auch durch einen Induktionsvorgang entstehen. Sind die Drähte der Schleife nicht genau in Feldrichtung ausgespannt, so wird beim Einschalten des Meßstroms eine Kraftwirkung auf die Drähte der Schleife zustande kommen. In der dadurch veränderten Lage der Schleife können durch das Wechselfeld der M neue Spannungen induziert werden. Um den Einfluß einer derartigen Fehlerquelle festzustellen, wurde ein Nickeldraht untersucht, bei welchem eine Bewegung der Drähte der Schleife unmöglich gemacht wurde. Zu diesem Zwecke war die gesamte Schleife über ein Holzbrett gespannt und mit Paraffin übergossen. Die Erscheinungen bleiben jedoch bezüglich der Spannung E'_{II} prinzipiell die gleichen.

2. Nach den Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Nickel und Eisen in Gleichstrommagnetfeldern zeigt sich, daß die Widerstandsänderung besser als eine Funktion der Induktion als der Feldstärke dargestellt werden kann. Demzufolge ist es auch hier notwendig, die ge-

samte Wechselspannung bezüglich ihrer Phasenlage in bezug auf die Wechselinduktion zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde die Wechselstrompermeabilität ermittelt. In der Mitte der M wurden zwei kleine zylindrische Probespulen von je $n = 80$ Windungen parallel zueinander angeordnet. Die Achse der einen Probespule fiel hierbei mit der Achse der M zusammen. Die beiden Probespulen waren gegeneinander geschaltet, so daß die induzierende Wirkung des Spulenfeldes fast aufgehoben war. Ein noch verbleibender Rest konnte am Kompensator abgeglichen werden. Nachdem auf diese Weise eine gewisse Nullstellung eingestellt worden war, wurde durch die eine Probespule ein Nickeldraht gezogen, entmagnetisiert und eine Wechselfeldstärke von 5 Amp./cm von der Frequenz $\nu = 1150$ Perioden zugeschaltet. Hierauf wurde die Wechselstrompermeabilität auf der Nullkurve und dem absteigenden Ast der Magnetisierungskurve aufgenommen. Sind l_{I}'' und l_{II}'' die Längenunterschiede der Kompensationseinstellungen, so erhält man die Permeabilität μ und den Winkel φ, um welchen die Induktion gegenüber der Feldstärke nacheilt, aus den Gleichungen:

$$4\pi\, 10^{-9}\,(\mu - 1)\,F\,n\,\omega\,\tilde{\mathfrak{H}} = e_{\mathrm{II}}\,l_{\mathrm{II}}''$$

$$\varphi \sim \operatorname{tang}\varphi = \frac{\mu - 1}{\mu}\,\frac{E_{\mathrm{I}}''}{E_{\mathrm{II}}''} = \frac{\mu - 1}{\mu}\,\frac{e_{\mathrm{I}}\,l_{\mathrm{I}}''}{e_{\mathrm{II}}\,l_{\mathrm{II}}''}.$$

F ist der Querschnitt des Nickeldrahtes.

Den Verlauf von μ und φ zeigt Fig. 3. Der Verlauf von φ zeigt, daß für Gleichstromfeldstärken > 50 Amp./cm, also im Sättigungsgebiet, eine Phasenabweichung zwischen Wechselinduktion und Wechselfeldstärke nicht besteht und daß demnach die bei der Widerstandsänderung in diesem Gebiet noch beobachtete Phasenverschiebung auf eine andere Ursache zurückgeführt werden muß.

3. Die Tatsache, daß nach dem Ausschalten starker Meßströme die Spannung E_{II}' nicht vollständig rückgängig ist, läßt vermuten, daß bei ihrer Entstehung ein Induktionsvorgang mitwirkt, der durch die Wirkung des zirkularen Feldes des Meßstroms entsteht. Solange der Meßstrom klein ist und die zirkularen Feldstärken als reversibel angesehen werden können, entsteht und verschwindet der Induktionsvorgang mit dem Meßstrom. Bei stärkeren zirkularen Feldern, wo irreversible Magnetisierungsänderungen auftreten, ist der magnetische Zustand im Innern des Drahtes nach dem Ausschalten des Meßstroms ein anderer geworden.

Das zirkulare Feld des Meßstroms ruft im Abstand x von der Drahtachse eine Induktion $\bar{\mathfrak{B}}_t = \Theta_t\,\bar{\mathfrak{H}}_t\,(x/r)$ hervor, wobei $\bar{\mathfrak{H}}_t$ die Randfeldstärke

darstellt. Θ_t ist, wenn $\bar{\mathfrak{H}}_t$ genügend klein ist, die transversale reversible Permeabilität[1]). Da dieselbe eine Funktion der longitudinalen Magnetisierung ist, so muß eine Modulation der transversalen Induktion $\mathfrak{B}_t$ mit

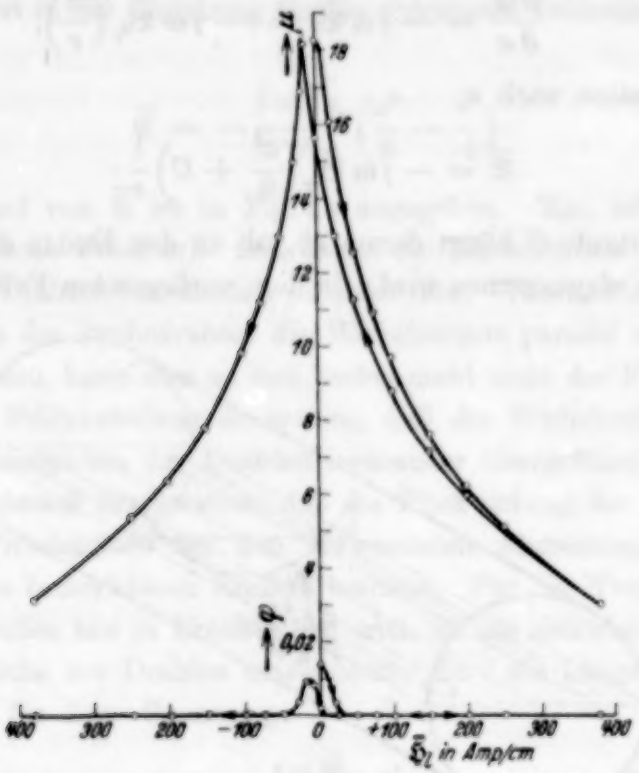


Fig. 3. Abhängigkeit von μ und φ von dem Gleichstromfeld $\bar{\mathfrak{H}}_l$ für Nickel. $\mathfrak{H}_{l_{\text{eff.}}} = 5$ Amp./cm.

den zeitlich veränderlichen longitudinalen Magnetisierungsvorgängen auftreten. Gibt $\Theta_t' = \frac{\mathrm{d}\Theta_t}{\mathrm{d}\bar{\mathfrak{H}}_l}$ die Änderung der transversalen Permeabilität mit der longitudinalen Feldstärke an, so erhält man für die transversale Wechselinduktion im Abstand x von der Drahtachse:

$$\tilde{\mathfrak{B}}_t = \Theta_t' \tilde{\mathfrak{H}}_l \left(\frac{x}{r}\right) \bar{\mathfrak{H}}_t = \tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}\left(\frac{x}{r}\right).$$

Dieses Wechselfeld induziert im Draht axial verlaufende Wirbelströme. Wählt man die Bezeichnungen so, wie dies in Fig. 4a geschehen ist, so erhält man für das induzierte elektrische Feld:

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = -\frac{\partial \mathfrak{B}_t}{\partial t},$$

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **29**, 301, 1909.

bei Benutzung der komplexen Schreibweise:

$$\mathfrak{B}_t = \tilde{\mathfrak{B}}_t e^{j\omega t} \quad \mathfrak{E} = \tilde{\mathfrak{E}} e^{j\omega t},$$

$$\frac{\partial \tilde{\mathfrak{E}}}{\partial x} = -j\omega \tilde{\mathfrak{B}}_t = -j\omega \tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}\left(\frac{x}{r}\right);$$

durch Integration nach x:

$$\tilde{\mathfrak{E}} = -j\omega \tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}\left(\frac{x^2}{2} + C\right)\frac{1}{r}.$$

Die Konstante C hängt davon ab, ob an den Enden des Drahtes ein Wechselstrom abgenommen wird. In dem vorliegenden Falle ist die Probe

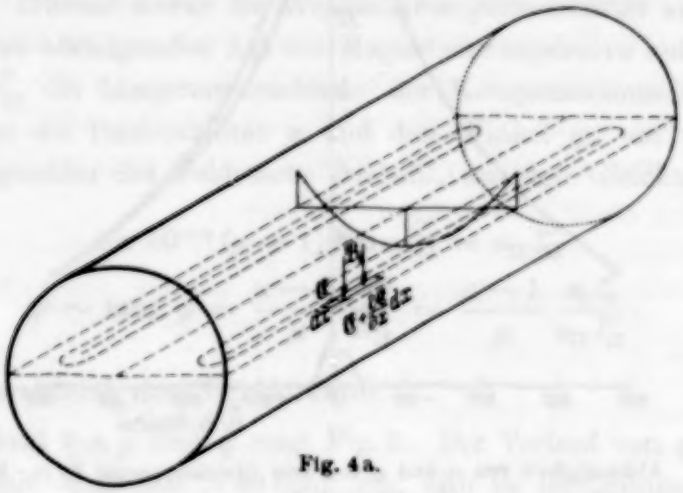


Fig. 4a.

mit dem Widerstand W belastet, da bei der Kompensation auf Stromlosigkeit im Resonanzkreis und nicht in der Probe eingestellt wird. Da jedoch der Widerstand W sehr groß gegen den Widerstand der Probe gewählt ist (etwa 300mal größer), so kann auch dieselbe praktisch als stromlos angesehen werden. Die Konstante C ermittelt sich demnach aus der Bedingung, daß die Summe der Wirbelströme über dem Drahtquerschnitt gleich Null ist

$$\int_0^r \lambda\, \tilde{\mathfrak{E}}\, 2x\pi\, \mathrm{d}x = 0$$

oder

$$-j\omega \tilde{\mathfrak{B}}_{t_r} \lambda 2\pi \int_0^r \left(\frac{x^2}{2} + C\right) x\, \mathrm{d}x = 0.$$

und durch Integration:

$$\left(\frac{x^4}{8} + C\frac{x^2}{2}\right)_0^r = 0,$$

somit

$$C = -\frac{r^2}{4}.$$

Dieser Wert in die Gleichung für die elektrische Feldstärke eingesetzt, ergibt:

$$\tilde{\mathfrak{E}} = -\frac{j\omega\tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}}{r}\left(\frac{x^2}{2} - \frac{r^2}{4}\right).$$

Der Verlauf von $\tilde{\mathfrak{E}}$ ist in Fig. 4a angegeben. Man erkennt daraus, daß die elektrische Feldstärke und damit die Wirbelströme im Kern und am Rande des Drahtes verschieden gerichtet sind. Während in dem größten Teil der Länge des Probedrahtes die Wirbelströme parallel zur Achse des Drahtes verlaufen, kann dies an den Enden nicht mehr der Fall sein. Hier muß sich die Feldverteilung so ändern, daß die Wirbelströme im Kern und in den Randzonen des Drahtes ineinander übergeführt werden. Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die Rückwirkung der magnetischen Felder der Wirbelströme bei den verwendeten Abmessungen und Frequenzen keinen bemerkbaren Einfluß besitzen. Für die Wechselspannung, welche nach außen hin in Erscheinung tritt, ist die elektrische Feldstärke an der Oberfläche des Drahtes maßgebend. Ist l die Länge des Drahtes, so ergibt sich für diese Spannung:

$$\tilde{U} = \tilde{\mathfrak{E}}_{x=r} \cdot l = -\frac{j\omega\tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}}{r}\frac{r^2}{4}\, l = -j\omega\tilde{\mathfrak{B}}_{t_r}\frac{rl}{4}.$$

Wenn für $\tilde{U}$ und $\tilde{\mathfrak{B}}_t$ die Richtungen zugrunde gelegt werden, wie sie in Fig. 4a angegeben sind, so eilt $\tilde{U}$ gegenüber $\tilde{\mathfrak{B}}_t$ um 90^0 nach. Es soll nun untersucht werden, welche Phasenlage diese Spannung $\tilde{U}$ gegenüber der Spannung, die durch die Widerstandsänderung hervorgerufen wird, einnimmt. Im Gebiet der magnetischen Sättigung nimmt die transversale reversible Permeabilität mit einer Vergrößerung der longitudinalen Induktion bzw. Feldstärke ab. In Fig. 4b sind die Richtungen der Felder, Ströme und Spannungen eingetragen, wie sie für diesen Fall an der Oberfläche des Drahtes gerichtet sind. Betrachten wir einen Augenblick, bei welchem das longitudinale Wechselfeld die bestehende longitudinale Induktion vergrößert, also in der Fig. 4b von unten nach oben gerichtet ist, so ist nach den vorhergehenden Ausführungen die transversale Induktion geschwächt. Die transversale Wechselinduktion ist dann von links nach rechts gerichtet. Entsprechend den gewählten Bezeichnungen in Fig. 4a ist die Spannung $\tilde{U}$ nach unten gerichtet. Vergrößert sich in dem unter-

suchten magnetischen Sättigungsgebiet die longitudinale Induktion, so vergrößert sich auch der Widerstand des Drahtes. Die Spannung, welche durch die Widerstandsänderung entsteht, ist demnach bei nach oben gerichtetem Wechselfeld wie der Meßstrom nach unten gerichtet. Da $\widetilde{U}$ gegenüber $\widetilde{\mathfrak{B}}_t$ um 90^0 zeitlich nacheilt, so gilt dies auch für die longitudinale Feldstärke und damit für die Spannung, die durch die Widerstandsänderung hervorgerufen wird. Der Induktionsvorgang, der durch das Einschalten

Fig. 4b.

Fig. 4c.

des Meßstroms entsteht, besitzt demnach die gleiche Phasenlage gegenüber der Spannung der Widerstandsänderung E'_{I} wie E'_{II}.

Nunmehr soll der Wert für Θ'_t angegeben werden, den man erhält, wenn man die gesamte Spannung E'_{II} im magnetischen Sättigungsgebiet diesem Vorgang zuschreibt. Zunächst sei der Ausdruck für

$$\widetilde{U} = -j\,\omega\,\widetilde{\mathfrak{B}}_{t_r}\frac{r\,l}{4}$$

umgeformt. Der Wert für

$$\widetilde{\mathfrak{B}}_{t_r} = \Theta'_t\,\widetilde{\mathfrak{H}}_l\,\overline{\mathfrak{H}}_l$$

eingesetzt und der Absolutbetrag gebildet:

$$|\widetilde{U}| = \omega\,\Theta'_t\,\overline{\overline{\mathfrak{H}}}_t\,\widetilde{\mathfrak{H}}_l\frac{r\,l}{4}.$$

Setzt man

$$\overline{\overline{\mathfrak{H}}}_t\,2r\pi = \overline{\overline{i}} = \frac{\overline{\overline{V}}}{R} = \frac{\overline{\overline{V}}\,\lambda r^2\pi}{l}$$

ein, so wird:

$$|\widetilde{U}| = \tfrac{1}{8}\,\pi\,\Theta'_t\,\lambda r^3\,\overline{\overline{V}}\,|\widetilde{\mathfrak{H}}_l|.$$

Nach früherem ist $E'_{\mathrm{II}} = S_{\mathrm{II}}V\,\widetilde{\mathfrak{H}}_l$ definiert. Setzt man beide Spannungen gleich, so erhält man:

$$\tfrac{1}{8}\,\omega\,\Theta'_t\,\lambda r^3 = S_{\mathrm{II}}.$$

Im Gebiet der magnetischen Sättigung für $\overline{\overline{\mathfrak{H}}}_l = 200$ Amp./cm beträgt für Nickel $S_{II} \sim 0{,}6 \cdot 10^{-6}$ (siehe Fig. 3). Bei der Frequenz $\nu = 1150$ Perioden, der Leitfähigkeit $\lambda = 10^5$ (1/Ohm cm), dem Durchmesser des Drahtes $2r = 0{,}0051$ cm erhält man:

$$4\pi 10^{-9} \mu_l' \sim \frac{0{,}6 \cdot 10^{-6}}{\frac{1}{8} 2 \cdot 1150 \cdot 10^5 \cdot \frac{0{,}0051^2}{4}},$$

$$\underline{\mu_l' \sim 0{,}08.}$$

Wird der Meßstrom gesteigert, so wird nach dem Ausschalten desselben die Induktion nicht mehr mit der Richtung der Feldstärke $\overline{\overline{\mathfrak{H}}}_l$ zusammenfallen, sondern einen Winkel bilden, der am größten in den Randzonen

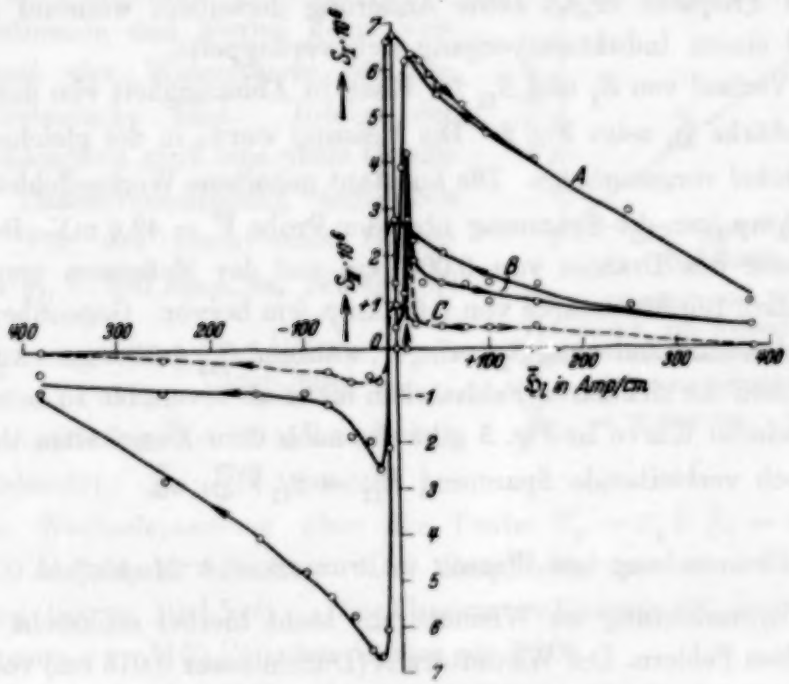


Fig. 5. Untersuchung von Eisen. Durchmesser = 0,0051 cm.
A. Verlauf der mit dem Wechselfeld in Phase befindlichen Spannung in Abhängigkeit vom Gleichstromfeld $\overline{\mathfrak{H}}_l$.
B. Verlauf der gegenüber dem Wechselfeld um 90° nacheilenden Spannung in Abhängigkeit von $\overline{\mathfrak{H}}_l$.
C. Verlauf der nach dem Ausschalten des Meßstromes noch vorhandenen, gegenüber dem Wechselfeld um 90° nacheilenden Spannung in Abhängigkeit von $\overline{\mathfrak{H}}_l$.
$\overline{\mathfrak{H}}_{l_{\text{eff.}}} = 3$ Amp./cm; $\overline{V} = 42{,}6$ mV; zirkulare Randfeldstärke $\overline{\mathfrak{H}}_l = 0{,}64$ Amp./cm.

des Drahtes sein wird, da hier die transversale Feldstärke den größten Wert besessen hatte. Fig. 4c zeigt die Felder und Spannungen für diesen Fall an der Oberfläche des Drahtes. Betrachten wir einen Augenblick, wo das Wechselfeld das bestehende Feld verstärkt, so wird sich die In-

duktion $\mathfrak{B}$ in die Richtung der Feldstärke drehen. Hierdurch entsteht ein transversales Wechselfeld $\tilde{\mathfrak{B}}_t$, welches in der gleichen Weise, wie dies oben beschrieben wurde, axiale Spannungen im Draht erzeugt, welche vor dem Einschalten des Meßstroms nicht vorhanden waren, da hier Feldstärke und Induktion zusammenfielen. Aus der Tatsache, daß E'_{II} nicht vollständig rückgängig ist, besitzt $\tilde{\mathfrak{B}}_t$ die gezeichnete Richtung.

4. Weiterhin wäre denkbar, daß die Widerstandsänderung den Magnetisierungsvorgängen nicht augenblicklich folgt. Eine hierdurch hervorgerufene Phasenverschiebung erscheint jedoch bei diesen geringen Frequenzen unwahrscheinlich, da es sich bei der Widerstandsänderung um ein Elektronenphänomen handelt. Eine Messung der Größe S_I bei der doppelten Frequenz ergab keine Änderung derselben, während S_{II} entsprechend einem Induktionsvorgang sich verdoppelte.

Den Verlauf von S_I und S_{II} für Eisen in Abhängigkeit von der Gleichstromfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}}_t$ zeigt Fig. 5. Die Messung wurde in der gleichen Weise wie für Nickel vorgenommen. Die konstant gehaltene Wechselfeldstärke $\tilde{\mathfrak{H}}_t$ betrug 3 Amp./cm, die Spannung über der Probe $\bar{V} = 42{,}6$ mV. Bei einem Durchmesser des Drahtes von 0,0051 cm rief der Meßstrom von 10 mA eine zirkulare Randfeldstärke von 0,64 Amp./cm hervor. Gegenüber Nickel ist die Widerstandsänderung S_I geringer, während S_{II} größer ist. Außerdem sind bei Eisen die zirkularen Feldstärken nicht als reversible zu betrachten. Die gestrichelte Kurve in Fig. 5 gibt die nach dem Ausschalten des Meßstroms noch verbleibende Spannung $E'_{II} = S_{II}\,\bar{V}\,\tilde{\mathfrak{H}}_t$ an.

Untersuchung von Wismut im transversalen Magnetfeld.

Die Stromrichtung im Wismutdraht steht hierbei senkrecht zu den magnetischen Feldern. Der Wismutdraht (Durchmesser 0,015 cm) von Hartmann & Braun wurde auf ein Glasrohr von 6 mm Durchmesser in Form einer kleinen Spule aufgewickelt und in die Mitte der M so gebracht, daß die Achse der M und die Achse des Glasrohres zusammenfielen. Gleichzeitig waren noch einige Windungen Kupferdrahtes im entgegengesetzten Sinne auf das Glasrohr aufgewickelt, um die induzierende Wirkung des Spulenfeldes zu kompensieren. Ein noch verbleibender Rest konnte am Kompensator abgeglichen werden. Den Verlauf von S_I in Abhängigkeit von der transversalen Gleichstromfeldstärke $\bar{\mathfrak{H}}_t$ zeigt Fig. 6. Die Messung wurde bei einer effektiven Wechselfeldstärke $\tilde{\mathfrak{H}}_t = 10$ Amp./cm und einer Gleichspannung $\bar{V} = 28$ mV bei der Frequenz $\nu = 1150$ Perioden ausgeführt. Der Verlauf von S_I ist geradlinig, entsprechend dem quadratischen Verhalten

der Widerstandsänderung in schwachen magnetischen Feldern. Der halbe Wert des Richtungsfaktors der Geraden stimmt größenordnungsmäßig mit der Konstante k überein, welche in schwachen Gleichstrommagnetfeldern die Widerstandsänderung $\frac{\Delta R}{R_0}$ mit dem Quadrat der Feldstärke verknüpft. $\frac{\Delta R}{R_0} = k\,\mathfrak{H}^2$. Eine Phasenverschiebung zwischen der Widerstandsänderung und der Feldstärke, die auf eine Trägheit der Erscheinung schließen lassen würde, konnte nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Messungen von P. Pallme König[1]), welcher den Widerstand einer ruhenden Wismutspirale einmal im konstanten Felde und dann im ansteigenden Felde bestimmte und hierbei keine Verschiedenheit der Widerstände für die gleiche Feldstärke fand. Infolge der Messungenauigkeit muß eine obere Grenze für die Phasenverschiebung angegeben werden. Für das transversale Gleichstromfeld $\overline{\mathfrak{H}}_t = 380$ Amp./cm beträgt S_I:

$$S_I = 5{,}5 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1}{\text{Amp./cm}}\right).$$

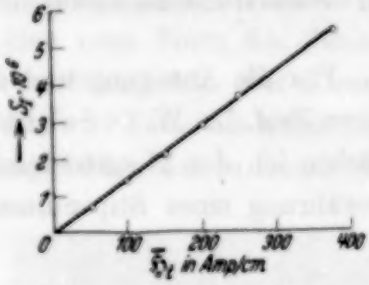


Fig. 6. Steilheit der Widerstandsänderung S_I von Wismut in Abhängigkeit vom transversalen Gleichstrommagnetfeld $\overline{\mathfrak{H}}_t$.
$\widetilde{\mathfrak{H}}_{t_{\text{eff.}}} = 10$ Amp./cm; $\overline{V} = 28$ mV.

Bei einer Spannung $\overline{V} = 28$ mV und einer Wechselfeldstärke $\widetilde{\mathfrak{H}}_t = 10$ Amp./cm beträgt die Wechselspannung über der Probe $E'_I = S_I \overline{V} \widetilde{\mathfrak{H}}_t = 5{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}028 \cdot 10 = 1{,}54 \cdot 10^{-6}$ (Volt). Die Empfindlichkeit der Verstärkeranordnung betrug 10^{-8} Volt. Die Phasenverschiebung ist demnach bei der Frequenz $\nu = 1150$ Perioden kleiner als 0,006.

Zusammenfassung. Es wird eine Anordnung angegeben, welche gestattet, in tonfrequenten Wechselmagnetfeldern die magnetische Widerstandsänderung nach Größe und Phase zu bestimmen. Während bei Nickel und Eisen eine Spannung auftritt, welche gegenüber den Wechselfeldern auch im magnetischen Sättigungsgebiet, wo eine Phasenverschiebung zwischen Wechselfeldstärke und Wechselinduktion nicht auftritt, zeitlich nacheilt, ist dies bei Wismut nicht der Fall. Die Phasenverschiebung bei Nickel und Eisen im magnetischen Sättigungsgebiet wird nicht auf eine Trägheit der Widerstandsänderung gegenüber den Feldänderungen zurück-

[1]) P. Pallme König, Ann. d. Phys. **25**, 921, 1908.

geführt, sondern auf eine Erscheinung rein magnetischer Natur, welche durch das magnetische Feld des Meßstroms bei dieser Anordnung entsteht. Die Größe der Widerstandsänderung für Nickel und Eisen ist in schwach magnetisierten Zuständen zunächst klein, erreicht bei Steigerung der Magnetisierung ein Maximum und nimmt im magnetischen Sättigungsgebiet wieder ab, ohne sein Vorzeichen bis zu dem maximal verwendeten Feld von 380 Amp./cm zu ändern. Für Wismut nimmt die Größe der Widerstandsänderung bis zu der maximal untersuchten Feldstärke von 380 Amp./cm geradlinig mit der transversalen Feldstärke zu. Als ein Vorteil der Anordnung sei noch erwähnt, daß bei den Messungen nicht eine so große Temperaturkonstanz nötig ist, wie dies bei den Messungen der Widerstandsänderung in konstanten Feldern erforderlich ist.

Für die Anregung und die stete Förderung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann meinen herzlichsten Dank sagen. Ebenso möchte ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Gewährung eines Stipendiums diese Arbeit ermöglichte, bestens danken.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Eine neue Form des Strom-Meßsystems für die Braunsche Röhre.

Von **E. Brüche** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Dezember 1933.)

Die Herren Matthias, v. Borries und Ruska haben kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) eine längere Arbeit über eine neue Form des Strommeßsystems am Kathodenstrahloszillographen veröffentlicht. Die Stromablenkspule, die in das Vakuumrohr gebracht ist, wird dabei als längliches, dem Elektronenstrahl angepaßtes Kästchen ausgebildet, das in seiner ein-

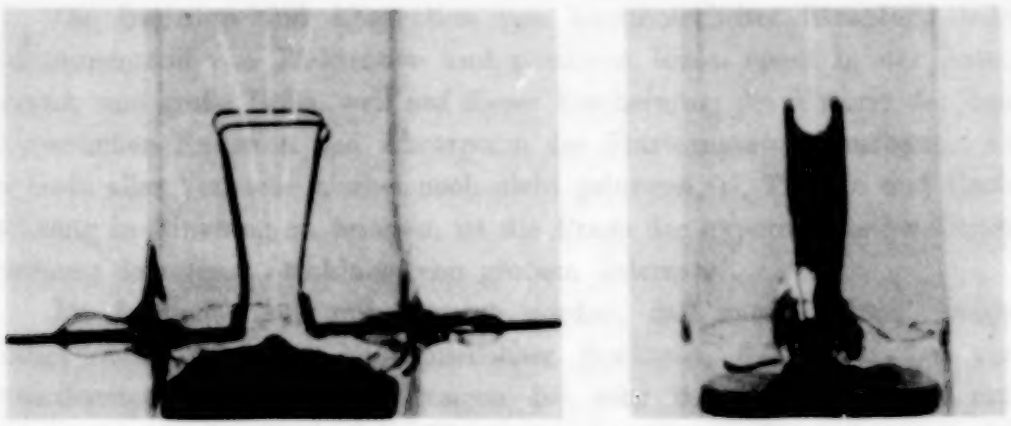


Fig. 1. Aufriß und Seitenriß des Meßsystems.

fachsten Form aus einem geeignet durchbohrten Metallband besteht. So wird ein hochempfindliches, induktivitätsarmes Meßsystem geschaffen, das die bisherigen Möglichkeiten der Strommessung sowohl nach Empfindlichkeit als Eigenfrequenz um mehrere Größenordnungen erweitert.

Dieses trapeztörmige, aus einem Metallband bestehende Meßsystem ist bereits vor mehreren Jahren im AEG-Forschungs-Institut zur Strommessung von Hochfrequenz benutzt worden. Wir erwähnten bei der

[1]) A. Matthias, B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **85**, 336, 1933.

Veröffentlichung[1]) bereits die hohe Empfindlichkeit und geringe Induktivität des Systems. Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der damals wiedergegebenen Figur in größerem Maßstab, so daß man die charakteristischen Merkmale obiger Beschreibung deutlicher erkennt als auf den kleineren und retuschierten früheren Bildern[2]).

Wir freuen uns, daß durch die neue Untersuchung von Matthias, v. Borries und Ruska der Beweis erbracht ist, daß das System nicht nur für die Niederspannungsröhre, sondern auch für den Hochspannungsoszillographen von Wert ist und begrüßen die mathematische Behandlung.

---

[1]) E. Brüche in Petersen: Forschung und Technik, S. 44, Abb. 40. Berlin, Julius Springer, 1930. — [2]) Der Verlauf des Elektronenstrahles ist neu eingezeichnet.

Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Gasentladungen.

Von **W. Finkelnburg**[1]), zur Zeit in Pasadena (Californien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Januar 1934.)

Es wird nachgewiesen, daß das von J. A. Anderson untersuchte, bei sehr hoher Stromdichte in Vakuumröhren auftretende kontinuierliche Spektrum der Strahlung von Elektronen im Felde der Entladungsionen zugeschrieben werden muß und damit ein Analogon zur kontinuierlichen Strahlung und Absorption in Sternatmosphären darstellt. Wegen des fehlenden thermodynamischen Gleichgewichts in der Entladung ist ein exakter Vergleich von Theorie und Beobachtung nicht möglich, doch wird nachgewiesen, daß der Beitrag der frei-frei-Strahlung (Übergänge zwischen Bohrs Hyperbelbahnen) zur Gesamtstrahlung nur klein ist, und daß die bei Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen in die verschiedenen angeregten Atomzustände emittierte kontinuierliche Strahlung einen wesentlichen Anteil liefert. Unter Berücksichtigung des Effektes der verschiedenen optischen Tiefe lassen sich aus dieser Theorie die Eigenschaften des Kontinuums sowie der Andersonschen Entladung erklären.

Die Emission und Absorption von kontinuierlicher Strahlung beim Zusammenstoß von Elektronen und positiven Ionen spielt in der Astrophysik eine große Rolle, weil auf dieser Erscheinung die Theorie der kontinuierlichen Emission und Absorption der Fixsternmaterie aufbaut. Da es trotz aller Versuche hierbei noch nicht gelungen ist, Theorie und Beobachtung in Einklang zu bringen, ist die Frage der experimentellen Untersuchung derartiger Strahlung von großem Interesse.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß zur Deutung einiger bisher nicht erklärter kontinuierlicher Spektren, die unter den verschiedensten Entladungsbedingungen bei sehr hoher Stromdichte auftreten, nur die kontinuierliche Elektronenstrahlung in Frage kommt, und daß auf Grund dieser Theorie sich die bekannten Eigenschaften dieser Kontinua und der sie emittierenden Entladungen erklären lassen. Es handelt sich um die kontinuierlichen Emissionsspektren, die bei hoher Stromdichte namentlich von intensiven Funkenentladungen aller Art emittiert werden und die sich als im wesentlichen unabhängig von der Natur des Gases, in dem die Entladung stattfindet, erwiesen haben[2]). Zu ihnen gehören das kontinuierliche Unterwasserfunkenspektrum, das Spektrum der „exploded wires", jener stromstarken Entladungen durch einen sehr dünnen, in der

[1]) Rockefeller-Fellow. — [2]) Für alle Einzelheiten sowie die Literatur über diese Spektren vgl. W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren I, Phys. ZS. **31**, 1, 1930; II, ebenda **34**, 529, 1933.

Entladung verdampfenden Draht, und der kontinuierliche Untergrund aller stromstarken Funkenentladungen. Am deutlichsten ausgeprägt aber sind die charakteristischen Merkmale der Stromdichtekontinua bei einem Spektrum, das J. A. Anderson[1]) bei stromstarken Kondensatorentladungen durch Vakuumröhren bei Drucken zwischen 1 und 10 mm Hg gefunden und genauer untersucht hat. Mit der Erklärung dieses Spektrums befaßt sich die vorliegende Mitteilung[2]).

Die wichtigsten Eigenschaften des Andersonschen Stromdichtekontinuums sind die folgenden:

1. Auftreten und Intensität des Kontinuums sind, soweit ohne genaue Messungen festzustellen, unabhängig von der Natur des Füllgases.

2. Das Kontinuum erscheint bei Stromdichten über 10000 Amp./cm^2; seine Intensität steigt mit wachsender Stromdichte (Messungen fehlen).

3. Das Kontinuum tritt intensiv nur bei Spannungen über 14000 Volt (am Kondensator) auf; es ist dann ein reines Kontinuum und frei von Emissionslinien. Direkt nach dem Anlegen der Spannung dagegen erscheinen für einen Augenblick ($t < 10^{-6}$ sec) die Bogen- und Funkenlinien des Füllgases. Bei abnehmender Stromdichte erscheinen später die verbreiterten Linien des Si II und Si III.

4. Die Intensität des Kontinuums ist im Druckbereich 1 bis 10 mm Hg wenig oder gar nicht vom Druck in der Röhre abhängig.

5. Es findet eine starke kontinuierliche Selbstabsorption im strahlenden Gase statt, die stromdichteabhängig ist. Bei 30000 Amp./cm^2 absorbiert eine Schicht von etwa 1 cm Dicke vollständig, bei 100000 Amp./cm^2 bereits eine solche von etwa 1mm Dicke. Es scheint also ein Zusammenhang zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen zu bestehen. Genaue Messungen, namentlich über die Wellenlängenabhängigkeit, fehlen noch.

6. Die Intensität des Kontinuums ist außerordentlich groß. Sie entspricht nach Andersons Absolutmessungen bei den Wellenlängen 7000, 4500 und 3500 Å den Intensitäten Planckscher Strahler der absoluten Temperaturen 52000, 33000 und 19000°.

Während beim kontinuierlichen Unterwasserfunkenspektrum und den Spektren der exploded wires wegen der hohen Gasdrucke in der Entladungsbahn jedenfalls teilweise Druckverbreiterungen von Emissionslinien an den kontinuierlichen Erscheinungen beteiligt sind, ist das im Falle des

---

[1]) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **75**, 394, 1932. Das Kontinuum ist zweifellos identisch mit dem im Ultraviolett von Th. Lyman (ebenda **60**, 1, 1924) gefundenen. — [2]) Die übrigen Funkenkontinua werden in einer folgenden, im Druck befindlichen Arbeit behandelt.

Andersonschen Stromdichtekontinuums wohl mit Sicherheit auszuschließen, weil der Gasdruck bei diesen Versuchen zwischen 1 und 10 mm Hg betrug. Auch die übrigen Ursachen von Linienverbreiterung können jedenfalls keine Verbreiterung der Emissionslinien zu einem Kontinuum bewirken.

Die Dopplerverbreiterung gibt, wie die Rechnung zeigt, selbst bei einer Äquivalenttemperatur von 50000° abs. nur einige Zehntel Å Verbreiterung. Die Starkeffektverbreiterung durch die von den Ionen und Elektronen bewirkten interatomaren Felder kann zwar eine Verbreiterung ergeben und damit die bei etwas geringerer Stromdichte beobachteten Linienverbreiterungen erklären, sie kann aber bei so geringem Gasdruck keinesfalls ein kontinuierliches Spektrum verursachen.

Es bliebe endlich noch die Möglichkeit einer Verbreiterung durch Stoßdämpfung, und zwar nicht durch Stöße benachbarter Atome, die bei dem geringen Gasdruck keine große Rolle spielen, sondern durch Elektronenstöße, da deren Zahl bei der hohen Stromdichte nicht unbeträchtlich ist.

Wir rechnen, um gleich einen hohen Wert zu nehmen, mit einer Stromdichte von 10^5 Amp./cm^2. In 1 sec gehen dann $6{,}3 \cdot 10^{23}$ Elektronen durch die Fläche 1 cm^2, und da die gaskinetische mittlere freie Weglänge der Elektronen bei 1 mm Druck etwa $3 \cdot 10^{-2}$ cm ist, stößt jedes Elektron auf 1 cm Weg etwa 30mal. Wir erhalten also $2 \cdot 10^{25}$ Elektronenstöße in 1 cm^3 und 1 sec. Da nun bei 1 mm Druck in 1 cm^3 $3{,}6 \cdot 10^{18}$ Atome sind, erleidet jedes Atom in 1 sec rund $6 \cdot 10^8$ Stöße. Um aber bei $\lambda = 4000$ Å eine Verbreiterung von nur 1 Å zu bewirken, sind unter der Annahme, daß jeder Stoß zum Strahlungsabbruch führt, immer noch $2 \cdot 10^{12}$ Stöße/sec notwendig. Auch die Stoßdämpfung trägt also nichts zu unserem Kontinuum bei. Damit scheint gesichert, daß sich das beobachtete Kontinuum in seiner Ausdehnung von 8000 bis 2000 Å *nicht* durch Linienverbreiterungen erklären läßt, sondern ein echtes Kontinuum darstellt.

Emissionskontinua von Molekülen oder Molekülionen endlich kommen zur Erklärung dieses Kontinuums auch nicht in Frage, weil bei den gegebenen Entladungsbedingungen in der Röhre weitgehende Dissoziation herrschen muß. Da ferner die Dissoziation mit wachsender Spannung und Stromdichte zunimmt, müßte die Intensität von kontinuierlichen Molekülspektren mit wachsender Stromdichte abnehmen, während Anderson eine starke Intensitätssteigerung feststellt. Weiter verbietet auch die Unabhängigkeit des beobachteten Spektrums von der Natur des Füllgases die Zuordnung zu einem bestimmten individuellen Kontinuum.

Darüber hinaus aber stellen wir ganz allgemein fest, daß keiner der diskutierten Deutungsversuche den beobachteten Zusammenhang von

Emissions- und Absorptionsvermögen zu erklären vermag[1]). Es bleibt deshalb nur eine einzige Erklärungsmöglichkeit übrig, die Wechselwirkung von Elektronen und Ionen, und die erklärt auch sofort die beobachtete kontinuierliche Selbstabsorption. Wir schreiben also das Andersonsche Stromdichtekontinuum der Strahlung von Elektronen in den Feldern der in der Entladung gebildeten positiven Ionen zu.

Kommt ein Elektron der Geschwindigkeit v_1 auf seinem Wege in das Kraftfeld eines Ions, d. h. stößt es — gaskinetisch gesprochen — mit ihm zusammen, so sind zwei Fälle möglich. Erstens kann das Elektron vom Ion „eingefangen" werden, d. h. im Kraftfeld des Ions bis zur Geschwindigkeit $v_2 = 0$ abgebremst werden und das Ion dann zum neutralen Atom ergänzen. Je nachdem, in welchen Energiezustand, in welche „Bahn" es dabei gelangt, wird seine kinetische Energie als ein kontinuierliches Spektrum emittiert werden, das sich von der Seriengrenze der betreffenden Atomlinienserie nach kurzen Wellen zu erstreckt. Ist die Relativgeschwindigkeit von Elektron und Ion, d. h. v_1, aber groß, so wird mit größerer Wahrscheinlichkeit der zweite Fall eintreten, d. h. das Elektron wird im Felde des Ions etwas angebremst, aber nicht eingefangen, sondern verläßt es mit der Geschwindigkeit $v_2 < v_1$ wieder, wobei der Energiebetrag

$$h\nu = m/2\,(v_1^2 - v_2^2)$$

ausgestrahlt wird.

Natürlich ist auch der umgekehrte Fall möglich, daß nämlich durch Absorption von Strahlung ein im Ionenfeld bewegtes Elektron an Geschwindigkeit gewinnt oder daß ein Elektron durch Lichtabsorption aus dem Atomverband befreit wird und es mit der Geschwindigkeit v_2 verläßt. Faßten wir die Strahlung im Ionenfeld als eine Art Verallgemeinerung des Wiedervereinigungsleuchtens auf, wobei ein Teil der Elektronen nicht eingefangen wird, sondern das Feld mit geringerer Geschwindigkeit wieder verläßt, so ist die Lichtabsorption eines Elektrons im Ionenfeld eine Verallgemeinerung der Photoionisation unter Absorption kontinuierlicher Strahlung nur daß ein Teil der absorbierenden Elektronen vor der Absorption nicht an das Ion gebunden war, sondern sich in dessen Feld frei bewegte. Im Fall der Absorption verläßt das Elektron das Kraftfeld also mit größerer Ge-

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* In einer während der Drucklegung erschienenen Arbeit sucht S. Rathenau (ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933) das Kontinuum durch die Bezeichnung „Temperaturstrahlung" zu erklären. Wir kommen auf diese Frage in einer im Druck befindlichen Mitteilung ausführlich zurück.

schwindigkeit, wobei Anfangsgeschwindigkeit v_1, Endgeschwindigkeit v_2 und absorbiertes Lichtquant wieder durch die Beziehung

$$m/2\,(v_2^2 - v_1^2) = h\nu$$

miteinander verknüpft sind.

Die Stärke dieser kontinuierlichen Absorption ist natürlich der Stoßzahl zwischen Ionen und Elektronen proportional, die neben den Übergangswahrscheinlichkeiten auch für die Emissionsvermögen maßgebend ist. Hierdurch ist also die qualitative Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen erklärt, obwohl die Grundlage für das Kirchhoffsche Gesetz, das thermodynamische Gleichgewicht, in einer Entladung dieser Art natürlich nicht im Entferntesten vorhanden ist.

Betrachtet man nun Ion und stoßendes Elektron als ein System, so wird die Emission bzw. Absorption freier Elektronen durch Übergänge zwischen den Bohrschen Hyperbelbahnen, d. h. zwischen Zuständen positiver Energie bewirkt, und man spricht zur Kennzeichnung dessen von frei-frei-Emission und -Absorption. Die Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen unter kontinuierlicher Emission bezeichnet man folgerichtig als frei-gebunden-Übergang und den umgekehrten Vorgang, die Photoionisation, als gebunden-frei-Absorption.

Betrachten wir nun die Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit, so finden wir bei großer Elektronengeschwindigkeit fast ausschließlich frei-frei-Strahlung, bei sehr kleiner vorwiegend frei-gebunden-Strahlung. Bei mäßigen Elektronengeschwindigkeiten aber muß auch der Übergangsfall einer — vielleicht nur vorübergehenden — Bindung des Elektrons in einen sehr hochangeregten, der Ionisation nahen Atomzustand in Betracht gezogen werden. Das bedeutet, daß für die uns interessierenden Elektronengeschwindigkeiten alle Übergänge von der reinen frei-frei-Strahlung zur frei-gebunden-Strahlung in Frage kommen.

Die Theorie der frei-frei-Übergänge ist zuerst von Kramers[1]) auf klassisch-korrespondenzmäßiger Grundlage entwickelt worden. Seine Formeln sind mit gewissen, von Sugiura[2]) berechneten Korrektionen durch die späteren quantenmechanischen Untersuchungen bestätigt worden. Diese sind — zum Zwecke der Erklärung des kontinuierlichen Röntgen-

---

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923. Vgl. auch die theoretische Behandlung der Hyperbelbahnen durch P. S. Epstein, Proc. Amsterdam **23**, 1193, 1921. — [2]) Y. Sugiura, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **17**, 89, 1931.

bremsspektrums — von Oppenheimer[1]), Sugiura[2]), Gaunt[3]), Sommerfeld[4]) und Nedelesky[5]) ausgeführt worden, während besonders Eddington[6]), Majumdar[7]) und Chandrasekhar[8]) die astrophysikalische Seite des Problems (thermodynamisches Gleichgewicht) behandelt haben. Die theoretische Grundlage der frei-gebunden-Übergänge bilden die Untersuchungen über Photoionisation und Wiedervereinigung, und hier ist neben einer Arbeit von Epstein und Muskat[9]) besonders die quantenmechanische Untersuchung von Stobbe[10]) zu nennen, der die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen und der damit verbundenen kontinuierlichen Ausstrahlung für wasserstoffähnliche Atome in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit berechnet.

Die experimentelle Prüfung der gesamten Theorie ist noch recht unbefriedigend. Die Ergebnisse der verbesserten Kramersschen Formeln für frei-frei-Übergänge scheinen im Bereich großer Elektronengeschwindigkeit und hoher Frequenzen (Röntgenstrahlen) mit den Beobachtungen am Röntgenbremsspektrum in Übereinstimmung zu stehen, für Frequenzen des sichtbaren Lichtes und die in Gasentladungen vorkommenden Elektronengeschwindigkeiten aber fehlt bisher jede Prüfung. Auch bezüglich der Wiedervereinigungsspektren (frei-gebunden-Übergänge) sind die quantitativen experimentellen Ergebnisse bisher so dürftig, daß von einer exakten Bestätigung der Theorie noch nicht gesprochen werden kann.

Astrophysikalisch besteht nach den zur Zeit wohl sichersten Rechnungen von Chandrasekhar[11]) zwischen dem aus der Summe der frei-frei- und der gebunden-frei-Übergänge sich ergebenden Absorptionskoeffizienten der Sternmaterie und dem beobachteten ein Unterschied von einer Größenordnung; die beobachteten Werte sind im Durchschnitt zehnmal größer als die berechneten.

Können wir also bei diesem Stand der Dinge auch für das Andersonsche Kontinuum keine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erwarten, so werden die Rechnungen und Überlegungen

---

[1]) R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **55**, 725, 1929. — [2]) Y. Sugiura, Phys. Rev. **34**, 858, 1929. — [3]) A. Gaunt, ZS. f. Phys. **59**, 508, 1929; Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 654, 1930; Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **229**, 163, 1930. — [4]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **11**, 257, 1931. — [5]) L. Nedelesky, Phys. Rev. **42**, 641, 1932. — [6]) A. S. Eddington, Monthl. Not. **92**, 364, 1932. — [7]) R. C. Majumdar, Astron. Nachr. **247**, 217, 1932. — [8]) S. Chandrasekhar, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 241, 1931; **135**, 472, 1932. — [9]) P. S. Epstein u. N. Muskat, Proc. Nat. Acad. **15**, 405, 1929. — [10]) M. Stobbe, Ann. d. Phys. **7**, 661, 1930. — [11]) S. Chandrasekhar, l. c. Vgl. auch die soeben erschienene Untersuchung von L. Biermann, Gött. Nachricht. 1933, S. 297.

doch einige interessante Ergebnisse bringen und Möglichkeiten der experimentellen Prüfung zeigen.

Um einen Vergleich unseres Spektrums mit den aus der Theorie für frei-frei- und frei-gebunden-Übergänge folgenden Wirkungsquerschnitten und Strahlungsintensitäten vornehmen zu können, berechnen wir für das Andersonsche Kontinuum die Zahl der Emissionen sichtbarer Lichtquanten ($\lambda < 8000$ Å; $\nu > 3{,}75 \cdot 10^{14}$ sec) sowie die pro Sekunde an sichtbarem und ultraviolettem Licht ausgestrahlte Energie.

Nach Anderson ist die Intensität der Strahlung des Kontinuums absolut gemessen, bei den Wellenlängen 7000, 4500 und 3500 Å gleich der eines Planckschen Strahlers der Temperaturen 52000°, 33000° und 19000° abs. Aus der Planckschen Formel für die Energiedichte

$$\varrho_E = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

erhält man durch Division mit $h\nu$ die Dichte ϱ_{N_ν} der Lichtquanten mit Frequenzen zwischen ν und $\nu + \mathrm{d}\nu$:

$$\varrho_{N_\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

und durch Multiplikation mit $c/4\pi$ die Zahl N_ν der in 1 sec von 1 cm² Oberfläche emittierten Lichtquanten mit Frequenzen zwischen ν und $\nu + \mathrm{d}\nu$:

$$N_\nu = \frac{2\nu^2}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

In Fig. 1 sind nach dieser Formel die in 1 sec emittierten Lichtquantenzahlen gegen die Frequenzen aufgetragen, und zwar für die Planckschen Strahler der Temperatur 52000, 33000 und 19000° abs., sowie die für das Andersonsche Kontinuum, aus den angegebenen Werten berechnet. Durch graphische Integration ergibt sich die Zahl der sichtbaren Lichtquanten ($\nu > 3{,}75 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$) zu

$$N = \sum_{\nu = 3{,}75 \cdot 10^{14}}^{\infty} N_\nu = 3 \cdot 10^{23}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

Die von der Beobachtung nicht erfaßten Quanten geringerer Energie werden also in dieser Rechnung nicht berücksichtigt.

Durch Multiplikation dieser Zahl mit der mittleren Energie der Lichtquanten, die sich aus Fig. 1 zu $h\nu = 4 \cdot 10^{-12}$ erg ergibt, erhalten wir die gesamte pro Sekunde an sichtbarem Licht ausgestrahlte Energie zu

$$E = 1{,}2 \cdot 10^{12}\,\mathrm{erg}\,^{1}).$$

[1]) Bezüglich der Größe dieses Betrages ist zu beachten, daß die Ausstrahlung ja jeweils nur 10^{-6} sec dauert.

Die N Lichtquanten, die pro Sekunde von 1 cm² Fläche ausgestrahlt werden, stammen nun aus einer Schicht des Entladungsrohres, die nach Andersons Experimenten bei einer mittleren Stromdichte von 50000 Amp./cm² 4 mm dick ist, weil alles Licht aus tieferen Schichten in einer Schicht von dieser mittleren Dicke wieder absorbiert wird. $M = 2{,}5\,N$ stellt also die Zahl der Emissionen in 1 cm³ pro Sekunde dar.

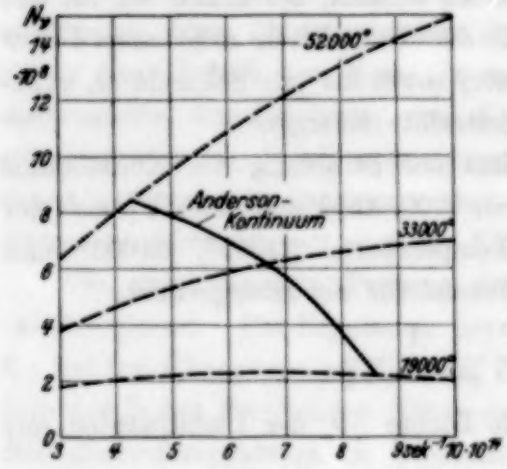


Fig. 1.
Zahl der in 1 sec von 1 cm² Oberfläche emittierten Lichtquanten in Abhängigkeit von der Frequenz.

Definieren wir nun als Wirkungsquerschnitt eines Ions die Fläche, die ein Elektron bei einem Stoß berühren muß, um ein sichtbares Lichtquant zu emittieren, so können wir diesen Wirkungsquerschnitt berechnen, wenn wir außer der Zahl der Emissionen die Zahl der stoßenden Elektronen und die Ionendichte im Entladungsgas kennen.

Die Zahl der Elektronen, die durch 1 cm² Fläche pro Sekunde hindurchgehen, berechnet sich aus der Stromdichte von 50000 Amp./cm² zu

$$N_e = 3{,}15 \cdot 10^{23}\ \mathrm{cm^{-2}\,sec^{-1}}.$$

Zur Berechnung der Zahl der Ionen N_J in 1 cm³ müssen wir den Ionisierungsgrad in der Entladungsbahn kennen. Dieser ist, wie wir sehen werden, während der Dauer eines Funkens keineswegs konstant. Die Ionendichte erreicht ihren höchsten Wert im ersten Stadium des Durchschlags, in dem die volle Spannung von 30000 Volt an der Röhre liegt, um später stark abzufallen. Während die Gesamtdauer des Funkens von Anderson zu 10^{-5} sec ermittelt wurde, bricht das durch die angelegte Spannung erzeugte Feld von etwa 1000 Volt/cm schon in etwa 10^{-6} sec zusammen[1]). In der ersten Funkenperiode vor dem Spannungszusammenbruch erleidet nach unserer Stoßrechnung S. 299 bei einem Gasdruck von 1 mm Hg jedes Gasatom aber mindestens 300 Stöße von Elektronen der mittleren Energie 10 Volt. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird also jedes Atom einmal, eine beträchtliche Zahl doppelt und mehrfach ionisiert. Da wegen des geringen Gasdrucks und der im ersten Funken-

[1]) Vgl. die Druckabhängigkeit des Spannungszusammenbruchs nach F. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931.

stadium durch das hohe Feld bewirkten hohen Elektronengeschwindigkeit die Wiedervereinigung von Elektronen und Ionen keine große Rolle spielen kann, ist der Ionisierungsgrad in der Entladungsbahn *in den ersten* 10^{-6} *sec* außerordentlich hoch.

Rechnen wir vorsichtig mit nur 50% Ionisation in diesem ersten Stadium, so erhalten wir bei 1 mm Gasdruck eine Ionendichte

$$N_J = 1{,}8 \cdot 10^{16}\,\mathrm{cm}^{-3}.$$

Aus der Ionendichte N_J, der Elektronenzahl N_e und der Emissionszahl M berechnen wir nun den effektiven Wirkungsradius der Ionen, d. h. die Entfernung, auf die im Mittel ein stoßendes Elektron an ein Ion herankommen muß, um ein sichtbares Lichtquant zu emittieren. Aus der Elektronendichte $N_e\,\mathrm{cm}^{-2}$ und der Emissionszahl $M\,\mathrm{cm}^{-3}$ ergibt sich die Zahl der Stöße eines Elektrons in 1 cm^3 zu $x = M/N_e$, die freie Weglänge eines Elektrons gegenüber Ionen folglich zu $1/x = N_e/M$. Die Ionenzahl N_J multipliziert mit $1/x = N_e/M$ ergibt also die Zahl der alle Elektronen abfangenden Ionen, und durch Bildung des reziproken Wertes erhalten wir den effektiven Wirkungsquerschnitt der Ionen unter der vereinfachenden Annahme punktförmiger Elektronen zu

$$q = \frac{M}{N_e \cdot N_J} = 5 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{cm}^2$$

und den Wirkungsradius

$$r = \sqrt{\frac{M}{\pi \cdot N_e \cdot N_J}} = 0{,}4 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm} = 0{,}4\,\text{Å}.$$

Diese Rechnung kann natürlich nur die Größenordnung des bei unseren Entladungsbedingungen wirksamen Ionenquerschnitts ergeben. Da die Elektronenzahl N_e aus der gemessenen Elektronendichte berechnet ist, sind nur die Elektronen berücksichtigt, die zur Anode gelangen und dort gemessen werden, nicht aber die, die durch Wiedervereinigung vor Erreichen der Anode verloren gehen. Der wahre Wirkungsquerschnitt wird also etwas kleiner als der hier berechnete sein.

Leider ist ein direkter Vergleich unseres so ermittelten effektiven Wirkungsquerschnitts mit dem aus der Kramersschen Theorie für frei-frei-Übergänge folgenden nicht möglich. Die den Zusammenhang zwischen Elektronengeschwindigkeit, Wirkungsradius und ausgestrahlter Energie für die beiden Grenzfälle parabolischer und fast geradliniger Elektronenbahn angebenden Kramersschen Formeln sind nämlich unter der nur bei großer Elektronengeschwindigkeit gültigen Annahme abgeleitet, daß die aus-

gestrahlte Energie klein ist gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen. Wenden wir trotzdem, um einen Überblick über die Kramersschen frei-frei-Strahlung zu erhalten, dessen Formeln für unseren Fall und einfach positiv geladene Ionen an, so erhalten wir Wirkungsquerschnitte, die im günstigsten Fall einer Parabelbahn nur $^1/_{20}$ des oben ermittelten Wertes erreichen und in allen anderen Fällen erheblich kleiner sind.

Ein klareres Bild gibt ein Vergleich mit der Kramersschen, bei Berücksichtigung aller Elektronenbahnen sich ergebenden Energiestrahlung selbst. Nach Kramers ist die Strahlungsintensität von 1 cm² Fläche, in der A einfach positiv geladene Ionen sitzen und auf die ein Elektronenstrom von N_e Elektronen der Geschwindigkeit v pro Sekunde wirkt

$$I_\nu \mathrm{d}\,\nu = \frac{32\,\pi^2\,e^6}{3\,3\,c^3\,m^2\,v^2} \cdot A \cdot N_e \cdot \mathrm{d}\,\nu \cdot g \text{ erg. cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1},$$

wobei e, m und v Ladung, Masse und Geschwindigkeit der Elektronen sind und g ein komplizierter, von Sugiura angegebener Faktor ist, der Kramers' klassische Formel in Übereinstimmung mit der komplizierten quantenmechanischen Intensitätsformel bringt. Aus Sugiuras Formel errechnet sich g für unseren Fall zu 2,5. Rechnen wir mit der für die Versuchsbedingungen vernünftigen Elektronengeschwindigkeit von 10 Volt $= 2 \cdot 10^8$ cm sec^{-1} und setzen für A gemäß unserer obigen Überlegung die Zahl der Ionen in einer totalabsorbierenden Schicht (N) ein, so erhalten wir für die mittlere im Bereich einer Frequenzeinheit ausgestrahlte Energie

$$I_\nu \mathrm{d}\,\nu = 4{,}5 \cdot 10^{-6}\,\text{erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1},$$

während sich aus unserem Wert der Gesamtstrahlung als beobachtete mittlere Intensität

$$I_\nu \mathrm{d}\,\nu = 2 \cdot 10^{-3}\,\text{erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}$$

ergibt.

Es läßt sich nun leicht übersehen, daß die uns interessierenden langsamen Elektronen erstens noch in größerem Kernabstand strahlen und zweitens einen relativ größeren Anteil ihrer kinetischen Energie emittieren, als sich aus der Kramersschen Theorie ergibt. Wenn sich so der zwischen der Beobachtung und der Kramersschen Theorie nach obigen Formeln klaffende Faktor von 500 auch nicht unbeträchtlich verkleinern muß, so zeigt die Rechnung doch, daß die reine frei-frei-Strahlung nur einen Bruchteil der beobachteten Strahlung erklären kann[1]).

[1]) Voraussetzung dieser Rechnungen ist natürlich stets die Zuverlässigkeit der experimentellen Werte der Intensität, der Stromdichte und der Dicke der zur Strahlung beitragenden Schicht.

Erwähnt sei hier, daß auch zum stellaren Absorptionskoeffizienten nach der Theorie die frei-frei-Strahlung nur einige % beiträgt.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß das Kontinuum zu einem wesentlichen Teil bei frei-gebunden-Übergängen emittiert werden muß, d. h. als Überlagerung zahlreicher Wiedervereinigungsspektren aufzufassen ist, wobei die Übergänge zur frei-frei-Strahlung, d. h. die Rekombination in die hoch angeregten Atomzustände eine wesentliche Rolle spielen müssen.

Zwei Tatsachen scheinen dieser Erklärung zu widersprechen: die Intensitätsverteilung, die keine merklichen Maxima an den Seriengrenzen erkennen läßt, und die aus dem Feld sich anscheinend ergebende hohe Elektronengeschwindigkeit, die eine energische Wiedervereinigung zu verhindern scheint.

Die gleichmäßige Intensitätsverteilung wird aber nur vorgetäuscht, und zwar durch die Erscheinung der verschiedenen optischen Tiefe der strahlenden Gassäule[1]). Wegen der angenäherten Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen wird nämlich in Spektralbereichen von geringerem Emissionsvermögen auch das Absorptionsvermögen geringer sein, d. h. wir beobachten Licht aus viel tieferen Schichten als in Gebieten hohen Emissions- und Absorptionsvermögens. Dieser Effekt bewirkt also einen Ausgleich der beobachteten Intensität und wird bei Röhren, deren Länge groß ist gegenüber der optischen Tiefe (bei Anderson 10 bis 30 cm gegenüber im Mittel 4 mm!) ohne Schwierigkeit die beobachtete Gleichförmigkeit des Spektrums erklären. Daß der Effekt der verschiedenen optischen Tiefe bisher bei Spektralbeobachtungen anscheinend nicht beachtet worden ist, liegt daran, daß unter normalen Entladungsbedingungen die optische Tiefe stets groß ist gegenüber den Röhrendimensionen und der Effekt sich daher nicht auswirken kann.

Der zweite Punkt, die geringe Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung bei hoher Elektronengeschwindigkeit, führt uns zu einer Hypothese, die durch die Experimente nicht nur bestätigt, sondern geradezu erzwungen wird. Wir nehmen nämlich an, daß in dem etwa 10^{-6} sec dauernden ersten Funkenstadium nur normale Anregung und Ionisation sowie Emission von frei frei Strahlung erfolgt, während *nach* dem dann erfolgenden Spannungszusammenbruch der Hauptanteil des Kontinuums emittiert wird. Nach dem Spannungszusammenbruch, d. h. im Bogenstadium des Funkens, wirkt nämlich keine erheblich beschleunigende Spannung mehr auf die Elektronen; diese werden also bei Stößen rasch ihre Energie ver-

[1]) Vgl. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **78**, 239, 1933.

lieren, wobei die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung mit Ionen unter Ausstrahlung ihrer kinetischen Energie, die mit $1/v^2$ geht, sehr stark ansteigt. *Nur im ersten, sehr kurzen Funkenstadium herrscht also die hohe durch angelegte Spannung und Feldkonzentration bewirkte Elektronengeschwindigkeit, während in den restlichen 90% der Funkenzeit geringe Elektronengeschwindigkeit und damit große Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit gegeben ist.* Diese Annahme der zeitlichen Trennung der Ionisation (verbunden mit Anregung und Linienemission) und der späteren Wiedervereinigung unter Ausstrahlung des Kontinuums wird nun durch die Experimente bestätigt. Bei Aufnahmen mit dem Drehspiegel beobachtete Anderson im ersten, nach seinen Angaben weniger als 10^{-6} sec dauernden Stadium des Durchschlags das Auftreten der Emissionslinien des Füllgases, erst nach dieser Einleitungsperiode erschien das Kontinuum mit voller Intensität.

Leider ist ein Vergleich von Theorie und Beobachtung bezüglich der Intensitäten im Fall der frei-gebunden-Strahlung noch schwieriger als bei der frei-frei-Strahlung, da sich Intensitätsformeln nur für bekannte Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten, d. h. für thermodynamisches Gleichgewicht (Chandrasekhar für Sternatmosphären) aufstellen lassen. In unserem Fall der Entladung aber läßt sich über die Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten — wir haben es ja mit einem Abklingvorgang zu tun — gar nichts aussagen. Es fehlt ferner noch an einer vollständigen Theorie des Verhaltens mäßig schneller und langsamer Elektronen im Feld der Ionen, von der auch der skizzierte Übergangsfall zwischen frei-frei- und frei-gebunden-Strahlung erfaßt würde.

Aus diesem Grunde können wir auch nicht mit einiger Sicherheit die interessante Frage entscheiden, ob auch im Falle der Andersonschen Entladung zwischen Theorie und Beobachtung die Diskrepanz von einer Größenordnung besteht, die für den Fall der Sternatmosphären von Chandrasekhar sichergestellt zu sein scheint. Anzeichen hierfür sind aber auch in unserem Falle festzustellen. Jedenfalls muß man zu sehr kleinen Elektronengeschwindigkeiten ($v < 0{,}1$ Volt) heruntergehen, um zu einer Übereinstimmung des oben ermittelten effektiven Wirkungsquerschnitts mit den theoretischen Wiedervereinigungsquerschnitten zu kommen. Die einzelnen, das Gesamtkontinuum bildenden Grenzkontinua würden dann Bänder von nur einigen 100 Å Länge bilden. Ein einheitliches Kontinuum würde auch dann möglich sein, da wegen der experimentell festgestellten Verdampfung und Dissoziation von SiO_2 zu Silizium und Sauerstoff außer dem Füllgas auch diese beiden Elemente vorhanden sind und wir daher eine große Zahl von Seriengrenzen und Kontinua zu erwarten haben.

Immerhin sollte, wenn die Wiedervereinigungsquerschnitte wirklich nur die von Stobbe berechnete Größe haben, bei Querbeobachtung der Andersonschen Röhren Intensitätsmaxima zu beobachten sein, und solche sind jedenfalls bisher nicht festgestellt worden. Die Frage muß also offen bleiben, doch zeigen unsere Überlegungen, daß eine systematische Fortsetzung der Andersonschen Untersuchungen wertvoll ist, weil sie der Theorie den Weg ebnen und auch in der Frage des stellaren Absorptionskoeffizienten zur Klärung wesentlich beitragen kann.

Wir haben nun noch zu zeigen, daß unsere Theorie auch die beobachteten Eigenschaften des Andersonschen Kontinuums zu erklären im Stande ist. Von der wesentlichsten Eigenschaft, die es von allen anderen Kontinua unterscheidet, dem Zusammenhang von Emissions- und Absorptionsvermögen, haben wir schon gesprochen und gezeigt, daß er ein wesentlicher Bestandteil der ganzen Theorie ist. Auch die übrigen Eigenschaften des Kontinuums ergeben sich ohne Schwierigkeit.

1. Die Unabhängigkeit des Kontinuums von der Natur des Füllgases ergibt sich für die frei-frei-Emission von selbst; für die frei-gebunden-Emission ist sie wie die Gleichförmigkeit des Spektrums durch die verschiedene optische Tiefe in verschiedenen Spektralgebieten bedingt. Bei geringer Schichtdicke dagegen müssen individuelle Unterschiede festzustellen sein.

2. Die Abhängigkeit der Intensität des Kontinuums von der Stromdichte folgt aus der Deutung als Elektronenstrahlung.

3. Die starke Abhängigkeit der Intensität von der an den Kondensator angelegten Spannung folgt aus der Tatsache, daß sowohl die Elektronendichte wie wegen der mit wachsender Spannung wachsenden Ionisierungswahrscheinlichkeit auch die Ionendichte der Spannung proportional sind. In erster Näherung haben wir also eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der angelegten Spannung zu erwarten.

4. Das Auftreten der Gas-Emissionslinien im ersten Funkenstadium ist erklärt worden und bildet die Bestätigung unserer Hypothese der Existenz einer Ionisationsperiode und der Emission des Kontinuums in der Wiedervereinigungsperiode der Entladung.

5. Die Beobachtung Andersons, daß die Intensität des Kontinuums im Bereich 1 bis 10 mm Hg wenig oder gar nicht vom Druck abhängig ist, bedeutet nach unserer Theorie, daß die Ionendichte nicht stark druckabhängig ist. Das ist nun in erster Näherung auch zu erwarten, da z. B. mit sinkendem Druck zwar die Zahl der Stöße von Elektronen mit Atomen abnimmt, die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachionisierungen aber wegen

der größeren Energie des einzelnen Stoßes zunimmt. Ein Ausgleich beider Effekte in dem Sinne, daß in einem gewissen Druckbereich keine starke Abhängigkeit der Ionendichte vorhanden ist, scheint durchaus wahrscheinlich.

6. Die Intensitätsverteilung des Kontinuums ist, da auch hier die optische Tiefe eine Rolle spielt, ein statistischer Effekt und kann erst von einer quantitativen Theorie des Zusammenhangs zwischen Emission und Absorption völlig erklärt werden. Während bei den frei-frei-Übergängen die Lage einfach ist (Überwiegen peripherer Stöße geringer Energieänderung) spielt bei den frei-gebunden- und gebunden-frei-Übergängen die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit in die verschiedenen Atomzustände sowie die Photoionisierungswahrscheinlichkeit aus den verschiedenen Zuständen, schließlich noch deren Besetzung mit Atomen, die ausschlaggebende Rolle.

Zusammenfassung. Wir glauben gezeigt zu haben, daß zur Erklärung des Andersonschen Stromdichtekontinuums keine andere Möglichkeit besteht als die Elektronenstrahlung im Felde der Entladungsionen, sei es in der Form der frei-frei-Strahlung oder in der der frei-gebunden-Strahlung. Die Andersonsche Entladung stellt damit tatsächlich das einzige bisher bekannte im Laboratorium beobachtbare Analogon zu einer Sternatmosphäre dar, nur daß das dort vorhandene thermodynamische Gleichgewicht in der Entladung fehlt. Aus diesem Grunde ist ein exakter Vergleich von Theorie und Beobachtung bezüglich der Strahlungsintensitäten nicht möglich. Immerhin ergibt die Rechnung, daß der Beitrag der frei-frei-Strahlung zur Gesamtstrahlung nur klein ist, und daß die bei der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen in die verschiedenen angeregten Zustände emittierte kontinuierliche Strahlung einen wesentlichen Anteil liefert. Unter Berücksichtigung des Effektes der verschiedenen optischen Tiefe lassen sich aus dieser Theorie alle bekannten Eigenschaften des Kontinuums sowie der Andersonschen Entladung erklären.

Die vorliegenden Überlegungen sind entstanden im Institut von Prof. Dr. R. A. Millikan, dem ich für die Gastfreundschaft, die ich in seinem Institut genieße, auch an dieser Stelle herzlich danken möchte. Für kritische Diskussion der vorliegenden Ergebnisse danke ich ferner herzlich Herrn Dr. J. A. Anderson und Herrn Dr. W. V. Houston.

Pasadena, California Institute of Technology, Dezember 1933.

Experimentelle Beiträge zum magnetooptischen Kerr-Effekt.

Von **Arnold Pietzcker** in München.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1934.)

Bericht über neue Messungen zur Frage der Proportionalität des magneto-optischen Kerr-Effekts mit der Magnetisierung des ferromagnetischen Spiegels. Die Meßergebnisse bestätigen die Proportionalität und lassen die Ursache verbliebener Abweichungen klar erkennen. Außerdem werden einige Beobachtungen über den Einfluß dünner aufgedampfter Metallschichten auf den magneto-optischen Kerr-Effekt ferromagnetischer Spiegel mitgeteilt.

A. Einleitung.

Du Bois[1]) fand, daß die Drehung der Polarisationsebene des an ferromagnetischen Spiegeln reflektierten Lichtes (magneto-optischer Kerr-Effekt) weitgehend der magnetometrisch gemessenen Magnetisierung proportional ist. Diese Abhängigkeit entspricht dem von Kundt gefundenen Gesetz für die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch dünne ferromagnetische Schichten. Im Widerspruch zu der Gesetzmäßigkeit steht aber du Bois' Beobachtung, wonach das Verhältnis der optischen Drehung zur Magnetisierung bei Remanenz 0,0033 bzw. 0,0032 Winkelminuten/Gauß beträgt, während bei temporärer Magnetisierung 0,0049 gefunden wurde. Diese Abweichung zu klären war in erster Linie das Ziel dieser Arbeit, weil die Gültigkeit der Proportionalität zwischen Magnetisierung und optischer Drehung für die Verwendung des Kerr-Effektes zur Lösung magnetischer Fragestellungen und für die Theorie des Kerr-Effektes von entscheidender Bedeutung ist.

Der Plan der Untersuchung gründet sich auf die Vermutung, daß die Ursache der Unvollkommenheit der Proportionalität in dem Einfluß einer rechnerisch nicht erfaßbaren Entmagnetisierung der Spiegel zu suchen ist, die sich bei den optischen Messungen anders als bei den Messungen der Magnetisierung nach den üblichen magnetischen Methoden auswirkt. Zum Verständnis der Schwierigkeit ist darauf hinzuweisen, daß der magneto-optische Kerr-Effekt der Normalkomponente der Magnetisierung an der Spiegeloberfläche proportional ist. Zur Prüfung sollte die Drehung der Polarisationsebene des reflektierten Lichtes und parallel dazu die Magnetisierung der Spiegel nach verschiedenen Methoden gemessen werden. Um die Beobachtungen von du Bois kontrollieren zu können, war es wünschenswert, nach dessen Vorgang Ellipsoide mit senkrecht zur großen Achse angeschliffenen kleinen Planspiegeln zu verwenden. Mit Rücksicht auf

[1]) H. du Bois, Ann. d. Phys. **39**, 25, 1890.

die neue Fragestellung waren solche aus verschiedenen Eisensorten herzustellen.

Zur Messung der Magnetisierung verwendete du Bois die übliche *magnetometrische* Methode mit Kompensationsspule. Vorausgesetzt ist bei dem Vergleich zwischen optischer und magnetometrischer Messung, daß die mittlere Magnetisierung des Ellipsoides der Normalkomponente der Magnetisierung an der Spiegeloberfläche proportional ist. Da diese Voraussetzung, wie bereits du Bois vermutet hat, wahrscheinlich nicht zutrifft, weil der angeschliffene Spiegel die ellipsoidische Gestalt beeinträchtigt, so wurde von uns neben der magnetometrischen Methode eine *elektrodynamische* Methode entwickelt, die das Feld im Luftraum unmittelbar vor dem untersuchten Spiegel mit Hilfe einer kleinen rotierenden Spule aus der Induktionswirkung zu messen gestattet. Schließlich wurde die Magnetisierung eines Spiegels, der an eine kleine Stahlplatte geschliffen war, *ballistisch* gemessen und das Ergebnis zum Vergleich mit der optischen Messung herangezogen.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit werden Beobachtungen über den Einfluß dünner aufgedampfter Metallschichten auf die magnetische Drehung der Polarisationsebene des reflektierten Lichtes mitgeteilt.

B. Beschreibung der Apparatur.

Optische Anordnung (Fig. 1). Das Licht einer Kinolampe (28 Watt) geht über eine Linse und ein Rotfilter durch den Halbschattenpolarisator eines Lippichschen Polarimeters. Die Grenzlinie der Halbschattenfelder wird auf dem jeweils untersuchten Spiegel abgebildet und das Bild durch einen drehbar angeordneten Analysator mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet. Der Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl wurde immer so klein gehalten, daß eine störende Elliptizität des beobachteten Lichtes, die nach Righi[1]) bei Winkeln über 15° in Erscheinung tritt, nicht zu befürchten war. Die Empfindlichkeit der Anordnung hängt bei gegebener Rotempfindlichkeit des Auges stark von der Intensität des reflektierten Lichtes ab. Trotz aller Sorgfalt ließen sich die kleinen Spiegel nicht immer gleich gut polieren, so daß die Einstellgenauigkeit von Fall zu Fall verschieden war; sie betrug im günstigsten Falle $^2/_{100}$ Grad.

	Spule I	Spule II
10 Lagen	116,5 Gauß/Amp.	116,2 Gauß/Amp.
15 Lagen	173,6 Gauß/Amp.	173,2 Gauß/Amp.
	Dauerbelastung 5 Amp.	

[1]) A Righi, Ann. chim. phys. (6) **9**, 132, 1886.

Für die Messungen an den Rotationsellipsoiden wurden zwei Magnetisierungsspulen gebaut. Die Spulen sind wassergekühlt, je 52 cm lang und haben eine lichte Weite von 5 cm.

Apparatur zur Messung magnetischer Feldstärken auf kleinem Raum (Fig. 2 und 3). Eine kleine Spule *a*, deren Maße sind: Spulenkern 1 mm Durchmesser, Spulenhöhe licht 1 mm, äußerer Spulenradius 1 mm, ist mit etwa 120 Windungen lackisoliertem Kupferdraht von 0,03 mm Durchmesser

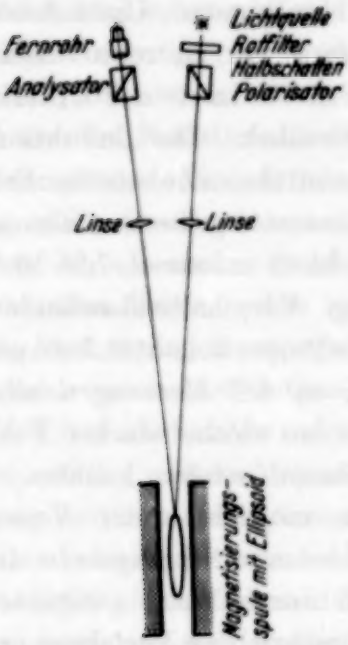


Fig. 1. Optische Anordnung.

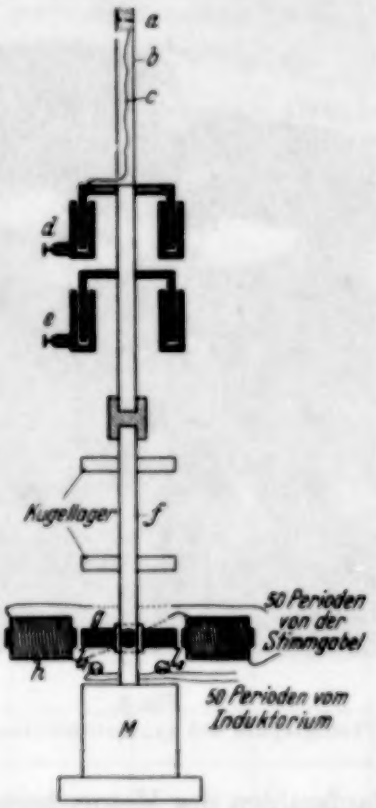


Fig. 2. Aufbauskizze des Feldmeßgeräts.

bewickelt. Die Zuleitungen wurden durch ein 2,5 mm starkes Messingrohr *b* einerseits, einen darin geführten Draht *c* andererseits, gebildet. Diese führen je zu einem kleinen Kupferzylinder *d* und *e*, welcher in einem dazu passend gedrehten Quecksilbernapf eintaucht. Spule, Zuleitungen, und Quecksilberkollektoren sind auf eine 50 cm lange, zweifach kugelgelagerte Achse *f* aufgesetzt. Diese wird durch einen in Barkhausen-Schaltung betriebenen Elektromotor in Umdrehung versetzt. Um den Lauf des Motors in engsten Grenzen konstant zu halten, wurde er nach dem Prinzip des phonischen Rades auf den Gang einer Stimmgabel synchronisiert. Zu diesem Zweck wurde direkt über dem Motor ein Kreuz aus Weicheisenstäben *g* auf die Achse montiert, das an einem feststehenden Kreuz von Elektromagneten *h* in kleinem Abstand vorbeirotiert. Diese Magnete

werden im Takt einer elektrisch betriebenen Stimmgabel mit 50 Stromstößen/Sekunde erregt. Der Gleichlauf von Motor und Stimmgabel wird stroboskopisch mit Hilfe kleiner Heliumglimmlämpchen l kontrolliert, die im Takte der Stimmgabel durch ein Induktorium betätigt werden: Scheint das rotierende Kreuz stillzustehen, so läuft der Motor synchron mit der Stimmgabel. Es sind mehrere Ordnungen der Synchronisierung möglich: 50, 37,5, 25 und 12,5 Umläufe des Motors pro Sekunde. Dieses Synchronisierungsverfahren gestattet jederzeit eine bestimmte Umlaufszahl des Motors genau zu reproduzieren und hat sich im Laufe der Untersuchung gut bewährt. Der Induktionsstrom wurde mit einem Zeissschen Schleifengalvanometer gemessen, dessen Empfindlichkeit maximal $7{,}9 \cdot 10^{-9}$ Amp. betrug. Vorschaltwiderstände änderten die Proportionalität der Ausschläge nicht, so daß Messungen schwacher Felder an solche starker Felder angeschlossen werden konnten; ebenso ist es möglich, unter Verwendung verschiedener Stimmgabeln den Anschluß durch Wahl geeigneter Umlaufszahlen des Motors herzustellen. Das beschriebene Verfahren erscheint geeignet, auch bei anderen Gelegenheiten von Nutzen zu sein.

Fig. 3.
Photographie des synchronisierten Motors.

C. Messungen zum Kundtschen Gesetz.

Eine optische Messung verlief folgendermaßen: Der untersuchte Spiegel wurde in einem bestimmten Spulenfeld magnetisiert und die Gleichheitsstellung des Analysators für die dieser Magnetisierung entsprechende Drehung dreimal aufgesucht und abgelesen. Daraufhin wurde die gesamte Hysteresisschleife bis zur positiven und negativen Sättigung schnell durchlaufen und bei gleich großem, aber entgegengesetzt gerichteten Felde wieder ein Satz von drei Ablesungen gemacht. Dies wiederholte sich zehnmal. Die halbe Differenz der Mittelwerte ergibt die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes am Spiegel für dieses Feld. Die Drehung war in allen Fällen negativ, wie es dem normalen Verhalten im Sichtbaren entspricht.

Die magnetischen Messungen wurden in üblicher bzw. in der in Abschnitt B geschilderten Weise ausgeführt und bedürfen keiner weiteren Erörterung. Zur Prüfung des Kundtschen Gesetzes, d. h. der Proportionalität von magnetooptischer Drehung und Magnetisierung, genügt es, die beiden Größen in irgendeinem willkürlichen Maß, also z. B. in Skalenteilen, zu kennen. Bildet man für jede magnetisierende Feldstärke den Quotienten aus den zugehörigen Maßzahlen der Drehung (o) und der Magnetisierung (m), und trägt die Quotienten in Abhängigkeit von der Feldstärke auf, so verlangt das Kundtsche Gesetz, daß die Punkte auf einer zur Abszissenachse parallelen Geraden liegen. Die in den Fig. 6, 7, 8 und 9 angegebenen Zahlenwerte für die Quotienten (o/m) sind mehr oder weniger zufällig, weil die Magnetisierung (m) in verschiedenen Einheiten gemessen wurde, und können daher nicht miteinander in Beziehung gesetzt werden.

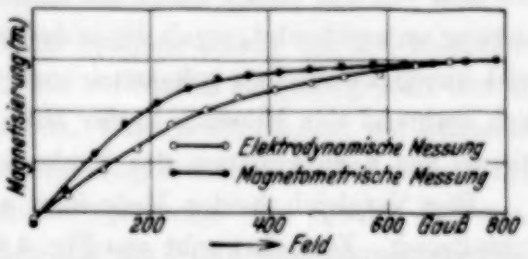


Fig. 4. Magnetisierung des Ellipsoids in Abhängigkeit von der magnetisierenden Feldstärke. (Ordinatenmaßstab willkürlich; die Kurven sind bei 700 Gauß zur Deckung gebracht worden.)

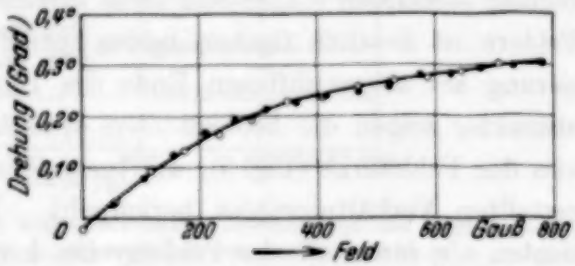


Fig. 5. Magnetooptische Drehung an der Ellipsoidoberfläche in Abhängigkeit von der magnetisierenden Feldstärke.

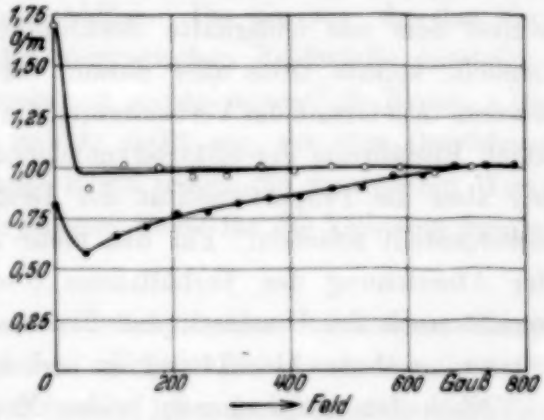


Fig. 6. Quotient aus den in den Fig. 5 und 4 dargestellten Maßzahlen der Drehung und der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke. (Die Punkte und Kreise entsprechen den beiden in Fig. 4 näher bezeichneten Meßreihen.)

Ergebnisse. Untersucht wurde zuerst ein Ellipsoid aus glashart gehärtetem englischen Werkzeugstahl: Länge 14,8 cm, Durchmesser 1,2 cm, Dimensionsverhältnis $L/D = 12{,}3$. Die beiden Magnetisierungsspulen waren bei dieser Messung bis auf einen Abstand der Windungen von 0,6 cm aneinander gerückt. Das Ellipsoid war axial so eingebaut, daß die Spiegeloberfläche in der inneren Endfläche der einen Spule lag und die kleine Spule der elektrodynamischen Feldmeßvorrichtung dicht vor dem Spiegel

rotieren konnte. Die beobachteten optischen und magnetischen Größen sowie die daraus berechneten Quotienten sind in den Fig. 4, 5 und 6 zusammengestellt und durch Kreise markiert. Eine zweite Meßreihe, die sich von der ersten durch die magnetometrische Messung der Magnetisierung unterscheidet, ergab die in den gleichen Figuren zusammengestellten und durch Pünktchen gekennzeichneten Resultate. Das Ellipsoid befand sich während der Messung in der Mitte der einen Spule, die andere Spule diente zur Kompensation des Spulenfeldes.

Der Vergleich beider Meßreihen an Hand der Figuren ist sehr aufschlußreich. Zunächst geht aus Fig. 4 klar hervor, daß die elektrodynamische Messung der Magnetisierung unmittelbar vor dem Spiegel eine andere Feldabhängigkeit zeigt wie die magnetometrisch gemessene Gesamtmagnetisierung des Ellipsoids. Die Sättigung wird im ersten Falle in dem zur Verfügung stehenden Magnetfeld nicht erreicht und der Anstieg bei kleineren Feldern ist deutlich flacher, beides spricht für eine stärkere Entmagnetisierung am abgeschliffenen Ende des Ellipsoids. Den gleichen Kurvencharakter zeigen die beobachteten optischen Drehungen in Abhängigkeit von der Feldstärke (Fig. 5), wie besonders deutlich aus den in Fig. 6 dargestellten Verhältniszahlen hervorgeht. Im ersten Falle sind die Quotienten o/m innerhalb der Fehlergrenze konstant, im zweiten Falle nehmen sie mit abnehmender Feldstärke systematisch ab. Die bei remanenter Magnetisierung gemessenen Werte fügen sich dem allgemeinen Kurvenverlauf nicht. Ob es sich um Fehler bei der Messung der sehr kleinen Drehwinkel oder um fehlerhafte Bestimmung der wirksamen Magnetisierung handelt, konnte trotz aller darauf verwendeten Mühe nicht festgestellt werden. Auf Grund der Verbesserung, die die Konstanz des Verhältnisses o/m durch Einführung der elektrodynamischen Methode erfahren hat, möchten wir aber die Proportionalität der Drehung mit der Magnetisierung als sichergestellt ansehen. Für den mehr oder weniger zufälligen Charakter der Abweichung des Verhältnisses o/m bei remanenter Magnetisierung spricht auch der Umstand, daß die von du Bois gefundene, in der Einleitung erwähnte Abweichung in anderer Richtung liegt.

Nach den besprochenen beiden Meßreihen wurde das Ellipsoid ausgeglüht und sehr langsam abgekühlt, um es magnetisch weicher zu machen. Es zeigte jedoch danach keine Veränderungen seiner magnetischen Eigenschaften; dies entspricht der bekannten Tatsache, daß manche Werkzeugstähle durch erneutes Ausglühen auch mechanisch nicht weicher werden. Bei der anschließenden Meßreihe wurden beide Äste der Magnetisierungskurve beobachtet, um das Verhältnis o/m für den ganzen Verlauf der Hysteresisschleife zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 dargestellt.

Der Quotient o/m in Abhängigkeit von der magnetisierenden Feldstärke zeigt den gleichen Durchhang, der schon in Fig. 6 zum Ausdruck kam und auf die Mängel der magnetometrischen Messung der Magnetisierung zurückgeführt wurde.

Der Durchmesser des untersuchten Spiegels betrug bei den bisherigen Messungen 4 mm. Um den Einfluß der verletzten Ellipsoidgestalt auf die magnetooptische Drehung nachzuspüren, wurden die Spiegel am Ellipsoidende auf 3 mm und später auf 2,5 mm abgedreht, d. h. der untersuchte Körper wurde wieder „ellipsoidähnlicher" gemacht. Die geringe Änderung der Masse und Gestalt machte nichts auf die Form der magnetometrisch

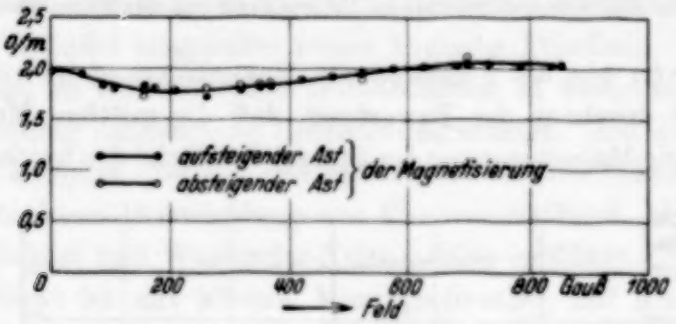


Fig. 7. Quotient aus den Maßzahlen der magnetooptischen Drehung und der Magnetisierung des ausgeglühten Ellipsoids in Abhängigkeit von der Feldstärke.

gefundenen Kurve aus. Um den Einfluß der optischen Beschaffenheit des Spiegels auf die Ergebnisse auszuschalten, wurde zwischen den drei Meßreihen der Spiegel nicht nachgeschliffen. Die Kurven, die das Verhältnis o/m in Abhängigkeit zu der magnetischen Feldstärke darstellen, bieten gegenüber den oben besprochenen nichts wesentlich Neues. Die Verbesserung der Ellipsoidgestalt reichte nicht aus, um den Durchhang der Kurven zu beseitigen. Im ganzen liegen jedoch die gemessenen Werte der optischen Drehung bei gleichem äußeren Felde für die kleineren Spiegel höher als für die größeren.

In Fig. 8 sind die Quotienten aus den optischen und magnetometrischen Messungen für ein Ellipsoid aus weichem Eisen zusammengestellt. Länge des Ellipsoids 18 cm, Durchmesser 1,2 cm, Dimensionsverhältnis $L/D = 15$. Durchmesser des Spiegels 1,8 mm. Schließlich folgt noch die Messung an einem kleinen Stahlspiegel, der auf eine Stahlplatte von 1,5 cm^2 und 5 mm Dicke aufgeschliffen war. Diese Platte war auf den einen Polschuh eines Elektromagneten montiert und wurde durch den durchbohrten anderen Polschuh beobachtet. Die ballistisch gemessene Magnetisierungskurve des Magneten wurde zum Vergleich genommen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Fig. 9 dargestellt. Aus diesen Figuren

geht noch deutlicher als aus der Diskussion der Beobachtungen an den harten Ellipsoiden hervor, daß die magnetooptische Drehung und die Magnetisierung weitgehend einander proportional sind. Der Durchhang

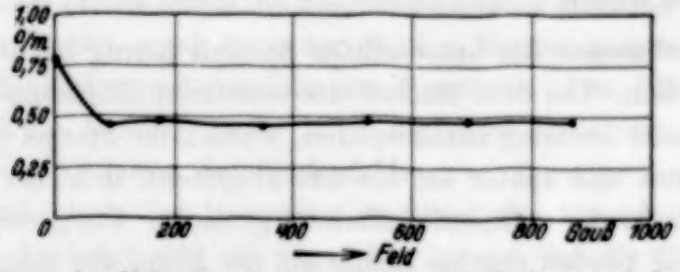


Fig. 8. Quotient aus den Maßzahlen der magnetooptischen Drehung und der Magnetisierung des Weicheisen-Ellipsoids in Abhängigkeit von der Feldstärke.

der Kurven von o/m als Funktion der Magnetisierung ist verschwunden. Es entspricht durchaus der Erwartung, daß die mittlere Magnetisierung und die normale Magnetisierung der Spiegeloberfläche des weichen Ellipsoids

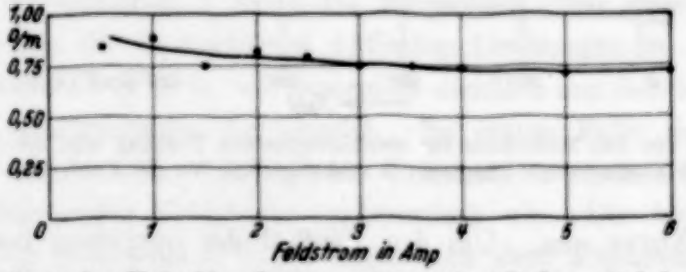


Fig. 9. Quotient aus den Maßzahlen der magnetooptischen Drehung und der Magnetisierung der Stahlplatte in Abhängigkeit von der Stromstärke des Elektromagneten.

besser einander proportional sind als im Falle der harten Stahlellipsoide mit größeren Spiegelflächen; außerdem folgt aus Symmetriegründen, daß die ballistische Messung im Interferrikum des Elektromagneten im wesentlichen die aus der Spiegeloberfläche austretende *normale* Magnetisierung erfaßt, und diese ist für die magnetooptische Drehung allein maßgeblich.

D. Untersuchung des Einflusses dünner aufgedampfter Metallschichten auf den magnetooptischen Kerr-Effekt.

Versuchsanordnung: Die untersuchten Spiegel wurden so in das Interferrikum größerer Elektromagnete eingebaut, daß sie die Stirnfläche des einen Polschuhes bildeten und durch den durchbohrten anderen Polschuh beobachtet werden konnten. Bei einem Teil der Messungen waren die Spiegel im Vakuum heizbar eingebaut.

Apparatur zur Erzeugung dünner Metallspiegel durch Verdampfen. In einem Pumpenteller wurden zwei wassergekühlte Klemmen isoliert eingeführt und an diesen das zu verdampfende Metall in Form eines Blech-

streifens befestigt. Die zu verspiegelnden Flächen standen auf Drahtgestellen dem Blechstreifen nahe gegenüber, der mit geeignet transformiertem Wechselstrom geheizt wurde. Unter dem Rezipienten herrschte während des Verdampfens ein Druck $< {}^1/_{500}$ mm, ein Uhrglas mit P_2O_5 sorgte für Trockenheit. Ag, Cu, Ni, Fe und Pd ergaben gute Spiegel. Um halbdurchlässige Spiegel zu erhalten, benötigte man meist nur wenige Minuten, für undurchlässige bis zu mehreren Stunden[1]).

Der Vakuumofen im Interferrikum des Elektromagneten bestand aus einem wassergekühlten, doppelwandigen Messingzylinder, der auf der einen Seite durch einen der konischen Polschuhe des Elektromagneten abgeschlossen war. Den anderen Abschluß bildete der durch Schliff vakuumdicht in den Zylinder eingepaßte zweite konische Polschuh. Dieser zweite Polschuh trägt im Inneren seiner Durchbohrung in weitgehend feldfreiem Raume das schräg eingelassene Beobachtungsfenster. Auf der Stirnfläche des ersten Polschuhes sitzt auf drei Spitzen ein eiserner zylindrischer Ofenkörper mit bifilarer Heizwicklung aus Chromnickelband. Die Isolierung wird durch Asbest und Wasserglas-Talkum-Kitt gesichert. Der zu untersuchende Spiegel ist mit kleinen Messingschrauben auf dem Heizkörper aufgeklemmt. Zwischen dem einen Schraubenkopf und der Spiegeloberfläche ist das Thermoelement eingeklemmt und gestattet eine Temperatur zu messen, die der an der Spiegeloberfläche vorhandenen am nächsten kommt. Bei einem Abstand von 3 mm zwischen Spiegel und Polschuh erreichten die Felder bei voll belasteten Spulen mindestens 2000 Gauß.

Ergebnisse: Aus dem Beobachtungsmaterial sind folgende Ergebnisse festzuhalten.

---

[1]) Es erforderte eine gewisse Geschicklichkeit und Übung, die Blechstreifen immer möglichst nahe bis zum Schmelzpunkt zu erhitzen, ohne sie durchschmelzen zu lassen. Der Zwang, während der Verspiegelung den glühenden Streifen dauernd zu beobachten, veranlaßte eine Reihe von Beobachtungen, die zwar nicht in direktem Zusammenhang mit dem Thema der Arbeit stehen, aber doch der Mitteilung wert erscheinen. Vor allem bei Ni und Ag trat eine kristalline Umwandlung ein, die sich bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Metalles durch das Auftreten einer gröberen Struktur der Oberfläche bemerkbar machte. Die zuerst gleichmäßig glühende Oberfläche teilte sich in hellere und dunklere Felder auf. Nahm man nach einiger Zeit den Blechstreifen heraus, so zeigten sich an der Oberfläche verschieden orientierte Kristallflächen. Nickeldrähte, die für kurze Augenblicke bis zum Schmelzen erhitzt wurden, zeigten oft Kristallbildung über zentimeterlanger Stücke; während des Vorganges konnte man deutlich ein *Fließen* des noch unverletzten Drahtes erkennen. Diese Kristalle waren gegen andere Teile des Drahtes wie durch Gleitebenen verschoben. Die in dieser Weise behandelten Drähte zeigten die bekannte, aber immer wieder überraschende Weichheit, die bei mechanischer Behandlung infolge Verfestigung rasch verlorengeht.

1. (Fig. 10). Die Untersuchung eines massiven Spiegels aus Elektrolytnickel zeigt in Verbindung mit Fig. 12, daß die Sättigung des Kerr-Effekts in schwächeren Feldern erreicht wird als bei Stahlspiegeln. Auf den Ni-Spiegel wurden nacheinander zwei Nickelschichten aufgedampft, die zweite, auf einem Vergleichsglas halbdurchlässige Schicht, nachdem die erste undurchlässige Schicht wieder abgewischt worden war. Es erscheint bemerkenswert, daß die magnetooptischen Eigenschaften der Nickeloberflächen trotz deren durchaus verschiedener Entstehungsweise sich nur unwesentlich unterscheiden.

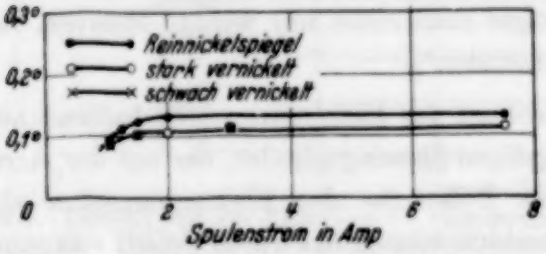


Fig. 10. Einfluß aufgedampfter Nickelschichten auf die magnetooptische Drehung eines Nickelspiegels.

Fig. 11. Einfluß aufgedampfter Silberschichten auf die magnetooptische Drehung eines Nickelspiegels.

2. (Fig. 11). Zwei auf Reinnickel aufgedamptte, verschieden dicke Silberschichten zeigen eine mit der Dicke zunehmende Verminderung der ursprünglichen Drehung. Es sieht so aus, als ob durch die Absorption in der vorgelagerten Silberschicht die Eindringtiefe des Lichtes in die Nickeloberfläche vermindert würde, so daß, ähnlich wie beim Kerr-Effekt, an sehr dünnen Metallschichten eine Verminderung der Intensität des Effektes auftritt[1]). Leider läßt sich nicht entscheiden, ob beim Verspiegeln ein einfaches Zudecken der ferromagnetischen Unterlage erfolgt oder ob eine Legierungsbildung mit der Unterlage stattfindet; die große Legierungsfähigkeit des Silbers macht die zweite Annahme nicht unwahrscheinlich.

3. (Fig. 12). Nickelschichten auf Stahlspiegel zeigen ein Zurückgehen der Sättigungsdrehung in Abhängigkeit von der aufgedampften Ni-Schicht. Auf den im Zusammenhang mit der Fig. 9 beschriebenen Stahlspiegel wurde als erster ein auf Vergleichsglas gut durchsichtiger Nickelspiegel $Ni_{(I)}$ aufgedampft. Danach ein zweiter, auf Vergleichsglas undurchsichtiger Nickelspiegel $Ni_{(II)}$, und schließlich ein dritter Nickelspiegel $Ni_{(III)}$, weiteres Aufdampfen hatte keinen Einfluß auf die Drehung der Spiegel, die Drehung des Reinnickels ist erreicht. Ähnlich verhielt sich ein anderer, etwas kleinerer Stahlspiegel, der ursprünglich bei 7,5 Amp. Spulenstrom die Polarisations-

[1]) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6) **18**, 74, 1909; Phys. Rev. **35**, 312, 1912.

ebene um 0,45° drehte. Bei schwacher Vernickelung ging die Drehung auf 0,29° zurück, um bei stärkerer, auf Vergleichsglas halbdurchlässiger Vernickelung auf den Wert für den Kerr-Effekt des Nickels von 0,074° abzusinken. Die Beobachtung ist zu verstehen, wenn man sich vorstellt, daß die für den Kerr-Effekt maßgebende Oberflächenschicht mit zunehmender Dicke der aufgedampften Nickelschichten wegen der endlichen

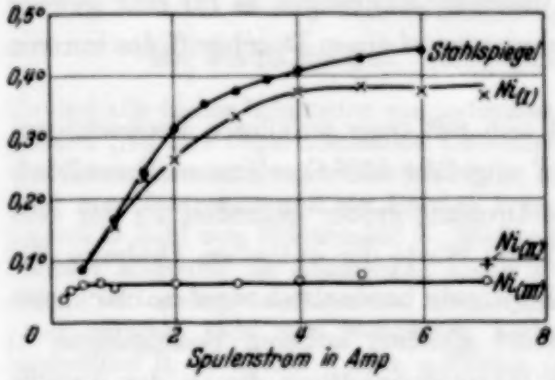


Fig. 12. Einfluß aufgedampfter Nickelschichten auf die magnetooptische Drehung eines Stahlspiegels.

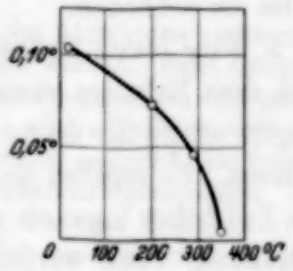


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der magnetooptischen Drehung eines stark vernickelten Stahlspiegels.

Eindringtiefe des Lichtes schließlich nur noch aus Nickel besteht. Im Zwischenstadium überlagert sich der Kerr-Effekt des Ni und des Fe in grober Näherung dem Anteil der Metalle an der Dicke der wirksamen Oberflächenschicht entsprechend.

4. (Fig. 13). Die Temperaturabhängigkeit der optischen Drehung an einem vernickelten Stahlspiegel wurde untersucht, um zu sehen, ob das Weisssche „innere Feld" des Eisens in die Nickeloberfläche übergreift. Anlaß dazu gaben Arbeiten von Pogány[1]), der im durchgehenden Lichte den Faraday-Effekt von Platinschichten untersuchte, die zwischen Eisenschichten eingebettet lagen. Pogány fand Drehungen, die größer waren als sie dem in der Gesamtdicke der Schicht enthaltenen ferromagnetischen Material entsprachen und glaubte, diesen Befund auf einen Durchgriff des „inneren Feldes" des Eisens in das Platin zurückführen zu müssen. Wäre ein solcher Durchgriff vorhanden, so sollte der Kerr-Effekt des vernickelten Stahlspiegels auch oberhalb des Curie-Punktes für Nickel nachzuweisen sein, weil das „innere Feld" des Eisens noch bei wesentlich höheren Temperaturen wirksam ist. Das Ergebnis eines der vielen Versuche ist in Fig. 13 dargestellt. Die Drehung verschwindet beim Curie-Punkt des Nickels. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, mußten die Nickelschichten allerdings so dick gewählt werden, daß das eindringende Licht die Stahlober-

[1]) B. Pogány, Phys. ZS. **18**, 422, 1917; Ann. d. Phys. **64**, 196, 1921.

fläche wahrscheinlich nicht mehr erreichte. Die Bedingungen für den Nachweis des in Frage stehenden Durchgriffs sind daher ungünstiger als bei Pogány, der im durchgehenden Licht beobachtet hat. Andererseits ist aber gerade bei den dünnen kathodenzerstäubten Schichten eine Legierungsbildung sehr wahrscheinlich und die optischen Eigenschaften dünner Schichten sind so unübersichtlich, daß wir — von allgemeinen theoretischen Gründen abgesehen — auf Grund unserer Erfahrungen es für sehr gewagt ansehen, aus den Beobachtungsergebnissen auf einen Durchgriff des inneren Feldes zu schließen.

5. Eine letzte Meßreihe befaßt sich mit einer zufälligen Beobachtung. Nach dem Erkalten eines zuvor auf ungefähr 350° C erhitzten Reinnickelspiegels wurde die magnetooptische Drehung größer gefunden als vor dem Erhitzen. Es ergaben sich in der Folge Werte der optischen Drehung, die zum Teil höher lagen als sie an Stahlspiegeln beobachtet wurden. In einem bestimmten Falle wurden unter sonst gleichen äußeren Bedingungen in zeitlicher Folge nach wiederholter Wärmebehandlung die in der Tabelle zusammengestellten Werte beobachtet.

Zahl der Erwärmungen	0	1	2	3	4	5
Drehung in Grad	0,13	0,13	0,11	0,13	0,13	0,21
Zahl der Erwärmungen	6	7	8	9	10	11
Drehung in Grad	0,35	0,39	0,42	0,49	0,56	0,72

Nach dieser Meßreihe war der Nickelspiegel angelaufen. Mit neu poliertem Spiegel wurden zwei ähnliche Meßreihen gemacht, doch konnten so hohe Werte der Drehung nicht mehr erreicht werden. Sie steigen das eine Mal von 0,14° auf 0,28°, das zweite Mal von 0,13° auf 0,37°, worauf die Spiegel anliefen.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach für die wohlwollende Förderung zu danken, die er meiner Arbeit und meinem Studium angedeihen ließ. Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die unermüdlich gewährte Unterstützung bin ich Herrn Privatdozent Dr. W. Schütz zu großem Dank verpflichtet. Die Mittel zum Bau der Magnetisierungsspulen und des synchronisierten Motors hat mir Herr Dr. W. Schütz aus einem ihm von der Helmholtz-Gesellschaft gewährten Kredit überlassen, wofür ich ihm und der Helmholtz-Gesellschaft danke.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Kernvektoren.

Von **H. Schüler** in Potsdam.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1934.)

Es sind alle bisher bekannten magnetischen Momente der Atomkerne zusammengestellt und ihre experimentellen Unterlagen diskutiert worden. Zwei Gruppen von Elementen sind unterschieden: 1. im Atomkern sind α-Teilchen, eine gerade Zahl von Neutronen und ein Proton, 2. im Atomkern sind α-Teilchen und eine ungerade Zahl von Neutronen. — Weiter ist der Versuch gemacht, die mechanischen Momente der Atomkerne durch drei Grundvektoren darzustellen. Der erste Vektor repräsentiert den Atomkernrumpf (r), der aus α-Teilchen und einer geraden Zahl von Neutronen besteht, mit den mechanischen Impulsmomenten 0, 1, 2, usw.; sein g-Faktor (g_r) wird auf Grund experimenteller Beobachtungen in erster Näherung zu Null angenommen. Die beiden anderen Vektoren stellen, wenn ein weiteres Neutron in den Kern eingebaut wird, Neutronenspin ($s_N = {}^1/_2$) und Neutronenumlauf ($l_N = 0, 1, 2 \ldots$) dar; während beim Einbau eines Protons die beiden anderen Vektoren der Protonenspin ($s_P = {}^1/_2$) und der Protonenumlauf ($l_P = 0, 1, 2 \ldots$) sind. — Mit diesem einfachen Modell lassen sich alle bekannten magnetischen Kernmomente befriedigend darstellen, wenn man für die g-Faktoren Werte annimmt, die mit den bisher vorliegenden Beobachtungen und Erfahrungen im Einklang stehen. $g_{s_P} = 4$ oder 5 (Protonenspin), $g_{l_P} = 1$ (Protonenumlauf), $g_{l_N} = 0$ (Neutronenumlauf.) Für g_{s_N} (Neutronenspin) läßt sich aus dem vorliegenden experimentellen Material ein Wert bestimmen, er ist $-3{,}3\left[\frac{\text{Bohrsche Protonenmagnetonen}}{\text{mechanisches Impulsmoment}}\right]$. Ferner kann man auf diese Weise auch das kleine magnetische Moment des Deutons (H^2-Kern) plausibel machen. Widersprüche mit bisher bekannten Tatsachen sind nicht vorhanden.

Durch theoretische Arbeiten von Goudsmit[1]) einerseits und Fermi-Segrè[2]) andererseits ist es möglich geworden, aus den Hyperfeinstrukturaufspaltungen die magnetischen Momente von Atomkernen zu berechnen.

Das gesamte bisher vorliegende Tatsachenmaterial ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt, und zwar sind dort die magnetischen Momente der Elemente als Bruchteil des Protonenmagnetons (${}^1/_{1838}$ Elektronenmagneton) angegeben[3]). Für die Berechnung der magnetischen Momente ist die

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933. — [2]) E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933. — [3]) Bei der Berechnung der μ-Werte ist die „Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen" (Struktur der Materie Bd. VII) von W. Grotrian von großem Nutzen gewesen.

Formel von Fermi-Segrè benutzt, die sich von der Formel von Goudsmit im wesentlichen nur um den kleinen Näherungsfaktor $\left(1-\frac{ds}{dn}\right)$ (l. c.) unterscheidet.

In den Tabellen sind alle μ-Werte angegeben, die auf Grund zuverlässigen Materials nach den Formeln von Goudsmit und Fermi-Segrè bis heute berechnet werden können. Was die Genauigkeit der μ-Werte anbetrifft, so muß man wohl mit einer Fehlergrenze bis zu $\pm$ 10% rechnen. Die Elemente sind, einer früheren Diskussion[1]) folgend, in zwei Gruppen geordnet, und zwar so, daß sich in Tabelle 1 die Elemente befinden, die nach dem Heisenbergschen Aufbauschema außer α-Teilchen und Neutronen ein einzelnes Proton im Atomkern haben; ihre μ-Werte haben alle positive Vorzeichen. In der zweiten Gruppe stehen die Elemente, die außer α-Teilchen eine ungerade Zahl von Neutronen, aber keine freien Protonen im Kern haben sollen[2]). Das Charakteristikum dieser Gruppe ist, daß dort

Tabelle 1.

Elemente mit ungerader Protonenzahl und gerader Neutronenzahl im Kern.

Element	Kernladungszahl	Mechanisches Kernmoment	Magnetisches Kernmoment
Li^{7}	3	$^{3}/_{2}$	+ 3,29
Na^{23}	11	$^{3}/_{2}$	+ 2,14
Al^{27}	13	$^{1}/_{2}$	+ 1,93
K^{39}	19	—	< 0,613
Cu^{63}			
Cu^{65}	29	$^{3}/_{2}$	+ 2,74
Ga^{69}	31	$^{3}/_{2}$	+ 2,14
Ga^{71}	31	$^{3}/_{2}$	+ 2,74
As^{75}	33	$^{3}/_{2}$	+ 0,90
Rb^{85}	37	$^{5}/_{2}$	+ 1,49
Rb^{87}	37	$^{3}/_{2}$	+ 3,06
$Ag^{107,109}$	47	—	< 0,24
In^{115}	49	$^{9}/_{2}$	+ 5,25
Sb^{121}	51	$^{5}/_{2}$	+ 2,70
Sb^{123}	51	$^{7}/_{2}$	+ 2,10
Cs^{133}	55	$^{7}/_{2}$	+ 2,91
Au^{197}	79	$^{3}/_{2}$	+ 0,23
Tl^{203}	81	$^{1}/_{2}$	+ 1,47
Tl^{205}	81	$^{1}/_{2}$	+ 1,47
Bi^{209}	83	$^{9}/_{2}$	+ 3,60

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 561, 1933. — [2]) Für die vorliegende Untersuchung ist die Aufteilung des Atomkerns in α-Teilchen, Neutronen und 0 oder 1 Proton nicht unbedingt notwendig. Es ändert sich an dem Nachstehenden nichts, wenn man außer α-Teilchen und Neutronen nicht nur 0 oder 1 Proton, sondern auch mehrere Protonen zuläßt.

positive und negative μ-Werte auftreten, d. h. die Hyperfeinstruktur-F-Niveaus der S-Terme haben bei einigen Isotopen eine regelrechte Lage, bei anderen Isotopen liegen sie verkehrt.

Da die aus verschiedenen Termaufspaltungen für *einen* Atomkern berechneten μ-Werte mitunter Abweichungen aufweisen, weil die Aufspaltungen des einen Terms durch in der Nähe liegende andere Terme gestört werden, so sind im folgenden die Terme angegeben, aus denen sich die mitgeteilten μ-Werte ergeben haben. Es sind dies im wesentlichen tiefgelegene S-Terme, bei denen Störungen durch andere Terme im allgemeinen nicht zu erwarten sind.

Li^7: aus Li II[1]) $\lambda = 5485$, $2\,^3S_1$ (Elektronenkonfiguration $1s\,2s$).

Na^{23}: aus Na I[2]), $3\,^2S_{1/2}$, $\Delta\nu = 0{,}061\ cm^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $3s$).

Al^{27}: aus Al I[3]), $4\,^2S_{1/2}$, $\Delta\nu = 0{,}040\ cm^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $3s^2\,4s$).

Da bei der kleinen Aufspaltung von $0{,}040\ cm^{-1}$ wohl ein Fehler von 4 Einheiten, das sind bereits 10%, auftreten kann, so ist ein Fehler von 10% allein aus den experimentellen Daten möglich.

K^{39}: aus K I.

Nach dem Intensitätswechsel im Bandenspektrum ist ein mechanisches Kernmoment zu erwarten. Aus den Hyperfeinstrukturaufnahmen[4]) der Resonanzlinien von K läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß die Aufspaltung des $4\,^2S_{1/2}$-Termes beim K ein $\Delta\nu < 0{,}020\ cm^{-1}$ besitzen muß. Der Maximalwert von $\mu = 0{,}613$ ist dadurch festgelegt, daß ein $I = {}^9/_2$ (größere I-Werte sind bisher noch nicht beobachtet) und als Aufspaltung der Wert $\Delta\nu = 0{,}020\ cm^{-1}$ angesetzt wurden.

$Cu^{63,65}$: aus Cu I[5]) $4\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}390\ cm^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $4s$). Der von Fermi für $4\,^2S_{1/2}$ angegebene Wert $\mu = 2{,}42$ muß, wenn kein Mißverständnis vorliegt, einen kleinen Rechenfehler enthalten, denn der Verfasser erhält nach der Fermischen Formel den Wert 2,74.

$Ga^{69,71}$: aus den Aufspaltungen von Ga II[6]) extrapolieren Fermi-Segrè und Goudsmit auf die Aufspaltungen des $4s$-Termes von Ga III und erhalten die oben angegebenen Werte. Aus Ga I[7]) läßt sich aus der Aufspaltung des $4s^2\,5s$-Termes nur ein Mittelwert von μ für beide Isotope angeben, weil dort nach Jackson eine Differenzierung der Aufspaltungen

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927; vgl. auch L. P. Granath, Phys. Rev. **42**, 44, 1932. — [2]) H. Schüler, Naturwissensch. **16**, 512, 1928. — [3]) R. Ritschl, Nature **131**, 58, 1933. — [4]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929. — [5]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932. — [6]) J. S. Campbell, Nature **131**, 204, 1933. — [7]) D. A. Jackson, ZS. f. Phys. **75**, 229, 1932.

der einzelnen Isotope nicht möglich ist. Der Mittelwert 2,42 ist in guter Übereinstimmung mit den aus Ga II bestimmten Werten.

As^{75}: aus den Termaufspaltungen des As II[1]) wird auf die Aufspaltung der Konfiguration $4s^2\,5s$ extrapoliert und daraus der Wert für μ berechnet.

Rb^{85}: aus Rb I[2]) $5\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}106\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $5s$).

Rb^{87}: aus Rb I[3]) $5\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}242\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $5s$). Fermi gibt den Wert $\mu = 2{,}78$ an. Der Verfasser findet nach der Formel von Fermi mit den von ihm zugrunde gelegten experimentellen Daten den etwas größeren Wert 3,06.

$Ag^{107,\,109}$: aus Aufnahmen von W. E. Williams entnimmt S. Tolansky[4]), daß die Aufspaltung des $5\,^2S_{1/2}$-Termes $\Delta\nu < 0{,}050\,\mathrm{cm}^{-1}$ sein muß. Aus diesem Wert und der Annahme, daß das mechanische Kernmoment den bisher größten Wert $I = {}^9/_2$ nicht überschreitet, ergibt sich der in der Tabelle angegebene Maximalwert für μ.

In^{115}: aus In I[5]) $6\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}280\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $5s^2\,6s$).

$Sb^{121,\,123}$: aus Sb II[6]) aus dem Term $(5s^2\,5p\,6s)\,^3P_1$

$$\Delta\nu = 1{,}13\,\mathrm{cm}^{-1}\ (Sb^{121}),$$
$$\Delta\nu = 0{,}83\,\mathrm{cm}^{-1}\ (Sb^{123}).$$

Mit Hilfe aller bekannten Aufspaltungen des Sb II-Spektrums kann man auf die Aufspaltungen des $6s$-Termes extrapolieren und dann mit den Formeln für das Einelektronenspektrum die Werte berechnen, denn die s^2-Schale trägt nichts zur Aufspaltung bei. Durch die notwendigen Abschätzungen sind die μ-Werte beim Sb noch um 10 oder mehr Prozent unsicher.

Cs^{133}: aus Cs I[7]) $6\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}315\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s$).

Au^{197}: aus Au I[8]) $6^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}220\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s$). Scheinbar ist Fermi-Segrè (l. c.), die den Wert $\mu = 1{,}82$ angeben, ein Rechenfehler unterlaufen.

$Tl^{203,\,205}$: aus Tl I[9]) $7\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}403\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s\,^27s$), $\mu = 1{,}41$, und aus Tl III $7\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 1{,}37\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronen-

[1]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 541, 1932. — [2]) H. Kopfermann, Naturwissensch. **21**, 24, 1933. — [3]) H. Kopfermann, ebenda **21**, 24, 1933. — [4]) S. Tolansky, Proc. Phys. Soc. **45**, 559, 1933. — [5]) D. A. Jackson, ZS. f. Phys. **80**, 59, 1933. — [6]) J. S. Badami, ebenda **79**, 206, 229, 1932. — [7]) H. Kopfermann, ebenda **73**, 437, 1931. — [8]) R. Ritschl, Naturwissensch. **19**, 690, 1931. — [9]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931; J. C. McLennan u. E. J. Allen, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 43, 1930; J. C. McLennan u. F. Crawford, ebenda **132**, 10, 1931.

konfiguration $7s$), $\mu = 1{,}52$; $8\,{}^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}606\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $8s$), $\mu = 1{,}53$. Die Übereinstimmung der Werte für μ aus den Termen $7\,{}^2S_{1/2}$ und $8\,{}^2S_{1/2}$ des Tl III ist sehr gut. In der Tabelle ist der Mittelwert von μ aus Tl I und Tl III eingetragen.

Bi^{209}: aus Bi V[1]) $6\,{}^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 13{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s$). In der Berechnung nach Fermi ist der Wert ds/dn (l. c.) gleich Null gesetzt, da das Spektrum zur Zeit noch nicht so weit bekannt ist, um diesen Wert zu bestimmen.

Tabelle 2.

Elemente mit gerader Protonenzahl und ungerader Neutronenzahl im Kern.

Element	Kernladungszahl	Mechanisches Kernmoment	Magnetisches Kernmoment
Sr^{87}	38	$\geqq 3/2$	$\sim -0{,}86$
Cd^{111}			
Cd^{113}	48	$1/2$	$-0{,}63$
Sn^{117}			
Sn^{119}	50	$1/2$	$-0{,}95$
Ba^{137}	56	$3/2$	$+0{,}94$
Hg^{199}	80	$1/2$	$+0{,}55$
Hg^{201}	80	$3/2$	$-0{,}62$
Pb^{207}	82	$1/2$	$+0{,}60$

Sr^{87}: aus Sr II[2]) $5\,{}^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}170\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $5s$). Die in der Tabelle angegebenen Werte sind dadurch gefunden, daß in die Formel von Fermi-Segrè das mechanische Kernmoment mit dem Wert $I = 3/2$ eingesetzt wurde. Für den Fall, daß der Wert $I = 5/2$ ist (andere Werte kommen nach dem Aussehen der Linien nicht in Frage), so würde sich der Wert μ noch um 10 bis 15% vergrößern[3]).

$Cd^{111, 113}$ [4]): aus Cd II[5]) $6\,{}^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}110\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s$). Die von Jones am Cd II gefundene Aufspaltung des $6\,{}^2S_{1/2}$-Termes ermöglicht eine Bestimmung von μ aus einem Einelektronenspektrum. Dieser Wert $-0{,}63$ ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Goudsmit aus dem Cd I-Spektrum errechneten Wert $\mu = -0{,}67$.

---

[1]) G. Arvidson, Ann. d. Phys. **12**, 787, 1932. — [2]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 561, 1933. — [3]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen hat H. Westmeyer versucht, durch Kühlung der Kathode mit flüssiger Luft die Aufspaltung des $5\,{}^2S_{1/2}$-Termes noch genauer zu bestimmen. Seine Messungen ergeben den etwas kleineren Wert $\Delta\nu = 0{,}15\ \mathrm{cm}^{-1}$. Daraus berechnet sich dann, das in der Tabelle 2 angegebene magnetische Moment $-0{,}86$. — [4]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929. — [5]) E. G. Jones, Proc. Phys. Soc. **45**, 625, 1933.

$Sn^{117, 119}$: aus Sn II[1]) $6\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}207\,cm^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $5s^2\,6s$). In der Arbeit in den „Naturwissenschaften"[2]) ist in der Tabelle 2 der Wert μ nach der Formel von Fermi-Segrè zu $-0{,}91$ angegeben. Bei dem jetzt angegebenen Wert $\mu = -0{,}95$ ist der Faktor $\left(1 - \frac{ds}{dn}\right)$ berücksichtigt. Er ist der Termanalyse von R. J. Lang (Phys. Rev. 35, 445, 1930) entnommen.

Ba^{137}: aus Ba II[3]) $6\,^2S_{1/2}$ $\Delta\nu = 0{,}250\,cm^{-1}$ (Elektronenkonfiguration $6s$).

$Hg^{199, 201}$ und Pb^{207}: die beim Hg[4]) und Pb[5]) von Fermi-Segrè angegebenen μ-Werte sind, wie die Verfasser selbst schreiben, nur als rohe Näherungswerte zu betrachten. Die Werte von Goudsmit scheinen den richtigen Werten näher zu kommen, weil der beim Cd II eben diskutierte Wert die Richtigkeit der Abschätzungen von Goudsmit bestätigt; deshalb sind für diese Elemente die Werte von Goudsmit eingetragen. In einer vorläufigen Mitteilung von H. Kallmann und dem Verfasser[6]) sind die in Tabelle 1 zusammengestellten μ-Werte benutzt worden, um für die Elemente, die außer α-Teilchen und einer geraden Zahl von Neutronen *ein* einzelnes Proton im Kern haben, ein Vektorschema aufzustellen.

Unabhängig davon hat der Verfasser versucht, für die Elemente der Tabelle 2 (Atomkern mit α-Teilchen und einer ungeraden Zahl von Neutronen) ein plausibles Vektorschema ausfindig zu machen.

Die Tatsache, daß für $I = {}^1/_2$ mindestens drei verschiedene Momente existieren, schließt die Annahme, daß I die Resultante von nur *zwei* verschiedenen Kernvektoren ist, von vornherein aus, weil sich für das magnetische Moment immer nur *zwei* Werte ergeben. Es ist also auch hier notwendig, mindestens drei verschiedene Kernvektoren anzunehmen, wenn man die magnetischen Momente für $I = {}^1/_2$ darstellen will. Dieser Versuch ist durchgeführt worden.

Bei den vorliegenden Berechnungen wird angenommen, daß sich das gesamte Impulsmoment I des Kernes aus drei Impulsmomenten[7]) s_N, l_N, r mit den magnetischen Momenten μ_{s_N}, μ_{l_N}, μ_r zusammensetzt, und zwar so, daß sich zunächst zwei Impulse, z. B. s_N und l_N zu einem resultierenden j_N zusammensetzen, und dann j_N mit dem dritten (r) zum Gesamtmoment I.

---

[1]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 660, 1933; S. Tolansky, Nature **132**, 318, 1933. — [2]) H. Schüler u. H. Westmeyer, Naturwissensch. **21**, 674, 1933. — [3]) R. Ritschl u. R. A. Sawyer, ZS. f. Phys. **72**, 36, 1931. — [4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda **72**, 423, 1931. — [5]) H. Kopfermann, ebenda **75**, 363, 1932; H. Schüler u. E. G. Jones, ebenda **75**, 563, 1932. — [6]) H. Kallmann u. H. Schüler, ebenda **88**, 210, 1934. — [7]) Die Bezeichnungsweise der Vektoren wird sich aus dem weiter unten Gesagten verständlich machen.

Dabei ist aber zu bedenken, daß, abgesehen von der Reihenfolge der Koppelung, auch noch die Möglichkeit besteht, daß das dritte hinzutretende Moment die beiden früheren teilweise entkoppelt, so daß das intermediäre j_N nicht immer eindeutig definiert werden kann; dann ergibt sich auch kein eindeutiger Wert für das resultierende Moment. In den meisten Fällen liegen die Verhältnisse jedoch so, daß bei gegebenen s_N, l_N, r und I und gegebenem Koppelungsschema das intermediäre j_N eindeutig festgelegt ist. In den übrigen Fällen gelten unsere Betrachtungen nur unter der Voraussetzung, daß die Koppelung der ersten zwei Impulse viel stärker ist als die Koppelung mit dem dritten. Bezeichnet man die g-Faktoren der Impulsmomente s_N, l_N, r, j_N und I mit g_{s_N}, g_r, g_{j_N} und g_I, so ist für die intermediäre Resultante j_N der Vektoren s_N und l_N (s. Fig. 1)

$$g_{j_N} \cdot j_N = g_{s_N} \cdot s_N \cdot \cos(s_N, j_N) + g_{l_N} \cdot l_N \cdot \cos(l_N, j_N) \tag{1}$$

und $g_I \cdot I$, da j_N und r sich zu I zusammensetzen,

$$g_I \cdot I = g_{j_N}\ j_N \cdot \cos(j_N, I) + g_r \cdot r \cos(r, I) \tag{2}$$

Durch Kombination von Gleichung (1) und (2) läßt sich g_{j_N} eliminieren. Um den richtigen Wert für g_I zu ermitteln, muß man noch für die Vektoren ihre quantentheoretischen Werte einsetzen, z. B. für I den Wert $\sqrt{I \cdot (I+1)}$. Da nun das gesuchte μ als das magnetische Moment des Atomkerns in der Richtung des Magnetfeldes H des Atomäußeren definiert ist, so ist $g_I \cdot \sqrt{I(I+1)}$ noch mit $\cos(H, I)$ zu multiplizieren, dieser ist $\frac{m}{\sqrt{I \cdot (I+1)}}$, wo m analog dem Zeeman-Effekt die magnetische Quantenzahl darstellt. Für $I = {}^1/_2$ ist $m = {}^1/_2$, für $I = {}^3/_2$ $m = {}^3/_2$ usw. Es ist also

$$\mu = \mu_0 \cdot g_I \cdot m \tag{3}$$

(μ_0 = Bohrsches Protonenmagneton), woraus sich nach entsprechender Umformung für μ folgende Gleichung ergibt:

$$\mu_x = \mu_0 \cdot \frac{m}{2I \cdot (I+1)} \left[\frac{j_N \cdot (j_N+1) + I \cdot (I+1) - r \cdot (r+1)}{2 j_N \cdot (j_N+1)} \{ g_{s_N} (s_N \cdot (s_N+1) + j_N \cdot (j_N+1) - l_N \cdot (l_N+1)) \right.$$
$$\left. + g_{l_N} (l_N \cdot (l_N+1) + j_N \cdot (j_N+1) - s_N \cdot (s_N+1)) \} + g_r (r \cdot (r+1) + I \cdot (I+1) - j_N \cdot (j_N+1)) \right] \cdot \tag{4}$$

Außer dieser Koppelungsmöglichkeit gibt es noch zwei weitere. Die eine besteht darin, daß s_N und r zur Resultanten j zusammengefaßt werden und dann j und l_N zu I (s. Fig. 2), die andere darin, daß erst die Vektoren l_N und r gekoppelt und dann ihre Resultante j mit dem s_N zu I zusammengesetzt werden (s. Fig. 3). Die sich daraus ergebenden Gleichungen sind analog Gleichung (4) gebaut. Was nun die Werte für die einzelnen Un-

bekannten der Gleichungen anbetrifft, so muß, da die beobachteten mechanischen Momente alle halbzahlig sind, mindestens einem Vektor die Quantenzahl $^1/_2$ zugeordnet werden. Als solchen wählen wir s_N. Die beiden anderen Vektoren, l_N und r, sollen die ganzen Quantenzahlen 0, 1, 2 usw. annehmen können.

Der Versuch, die μ-Werte der Tabelle 2 durch ein Vektorschema zu erklären, macht gewisse Modellvorstellungen notwendig. Wenn man beim Atomkern ebenso an dem Begriff des Aufbaues festhält wie bei dem Atomäußeren, so wird man folgendermaßen schließen: es muß z. B. der Atomkern Hg^{201} sich angenähert darstellen lassen aus dem resultierenden Vektor

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

von Hg^{200} und den Vektoren des hinzutretenden Neutrons, angenähert insofern, als mit einer induzierenden Wirkung des ungeraden Neutrons auf den Atomkernrest zu rechnen ist, diese Wirkung sei hier vernachlässigt.

In diesem Bilde soll der Vektor r den mechanischen Drehimpuls des Atomkernrumpfes darstellen und die Werte 0, 1, 2 ... annehmen können. Der g-Faktor dieses Vektors kann in erster Näherung zu Null angenommen werden ($g_r = 0$), weil an den Atomkernen mit gerader Neutronenzahl bisher keine Hyperfeinstrukturaufspaltungen nachgewiesen werden konnten. Diese Tatsache ist noch in anderer Beziehung von Bedeutung. Sie rechtfertigt den Versuch, die Aufbaugesetze der Atomkerne nicht bloß aus den leichteren, sondern auch aus den schwereren und schwersten Elementen zu erschließen, denn es liegt bei allen Kernen mit gerader Neutronenzahl keine magnetische Wirkung nach außen vor. Durch Einbau eines ungeraden Neutrons wird erst ein nachweisbares magnetisches Moment erzeugt, das verschwindet, wenn der Einbau eines weiteren Neutrons die Neutronenzahl wieder gerade macht. Der Übergang von einem Atomkern mit gerader Neutronenzahl zu einem mit ungerader Neutronenzahl hat eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen von einem Element mit Edelgasschale zu dem benachbarten Alkalielement.

Nach Einführung des Vektors r stehen für die Festlegung der Freiheitsgrade des ungeraden Neutrons nun noch zwei Vektoren zur Verfügung. Es sei zuerst ein ganzzahliges Umlaufsmoment ($l_N = 0, 1, 2$ usw.) angenommen, dessen g-Faktor (g_{lN}) in erster Näherung gleich Null gesetzt werden kann, weil es sich um das Impulsmoment eines neutralen Teilchens

handelt. Für den dritten Vektor bleibt noch ein Freiheitsgrad übrig, den man in Analogie zum Elektron und Proton als „Spin" des Neutrons bezeichnen kann. Sein mechanisches Moment muß halbzahlig sein, weil die Elemente mit α-Teilchen und ungerader Neutronenzahl im Kern halbzahlige mechanische Momente haben. Betrachtet man den Vektor s_N ebenso wie den Elektronen- und Protonenspin als einen Grundvektor, so ist es plausibel, ihm das mechanische Moment $^1/_2$ zuzuordnen. Was schließlich seinen g-Faktor (g_{s_N}) anbetrifft, so liegen zur Festsetzung seines Zahlenwertes bisher keinerlei Anhaltspunkte vor. Es wurde deshalb so vorgegangen, daß der Wert von g_{s_N} kontinuierlich im Bereich $+5$ bis -5 geändert wurde.

In Tabelle 3 sind für $I = {}^1/_2$ die μ-Werte eingetragen, die mit Hilfe der eben diskutierten g-Werte nach Gleichung (4) berechnet wurden.

Tabelle 3.

$I = {}^1/_2$.

$g_{s_N} = 5, \quad s_N = {}^1/_2$

$g_{l_N} = 0, \quad l_N = 0, 1, 2 \ldots$

$g_r = 0, \quad r = 0, 1, 2 \ldots$

$j_N = {}^1/_2$			$j_N = {}^3/_2$			$j_N = {}^5/_2$			$j_N = {}^7/_2$		
l_N	r	μ	l_N	r	μ	l_N	r	μ	l_N	r	μ
0	0	+ 2,5	1	1	+ 1,39	2	2	+ 1,16	3	3	+ 1,07
0	1	− 0,8$\bar{3}$	1	2	− 0,8$\bar{3}$	2	3	− 0,8$\bar{3}$	3	4	− 0,8$\bar{3}$
1	0	− 0,8$\bar{3}$	2	1	− 0,8$\bar{3}$	3	2	− 0,8$\bar{3}$	4	3	− 0,8$\bar{3}$
1	1	+ 0,28	2	2	+ 0,50	3	3	+ 0,59	4	4	+ 0,65

Der Neutronenspin s_N ist mit dem Neutronenumlauf l_N zu der Resultierenden j_N zusammengesetzt und diese dann mit dem Atomkernrest r zu I. Für l_N und r sind die Werte 0 bis 4 angenommen. Höhere Quantenzahlen zu berücksichtigen, hat sich als nicht notwendig erwiesen. Es sind alle nur möglichen Kombinationen von l_N und r wiedergegeben.

Für jede Kombination (l_N, r) läßt sich die Abhängigkeit der μ-Werte von g_{s_N} graphisch leicht wiedergeben.

In Fig. 4 ist g_{s_N} als Ordinate und μ als Abszisse (in Bohrschen Protonenmagnetonen) aufgetragen. Jede Kombination (l_N, r) wird durch eine Gerade durch den Nullpunkt dargestellt; am Ende jeder Geraden sind die zugehörigen Quantenzahlen l_N, r und j_N angegeben. Unterhalb der Abzissenachse sind die experimentell bestimmten μ-Werte eingezeichnet. Man sieht,

daß nur *ein* g_{s_N}-Wert die experimentellen Beobachtungen darstellt. Dieser Wert liegt zwischen — 3,2 und — 3,4 (s. die gestrichelten Linien der Fig. 4). Es sei $g_{s_N} = -3{,}3$ als Mittelwert angenommen.

Die so ermittelten Quantenzahlen l_N und r sind nicht immer eindeutig bestimmt, so werden z. B. Hg^{199} und Pb^{207} durch die oben links angegebene Reihe von verschiedenen (l_N, r)-Kombinationen dargestellt.

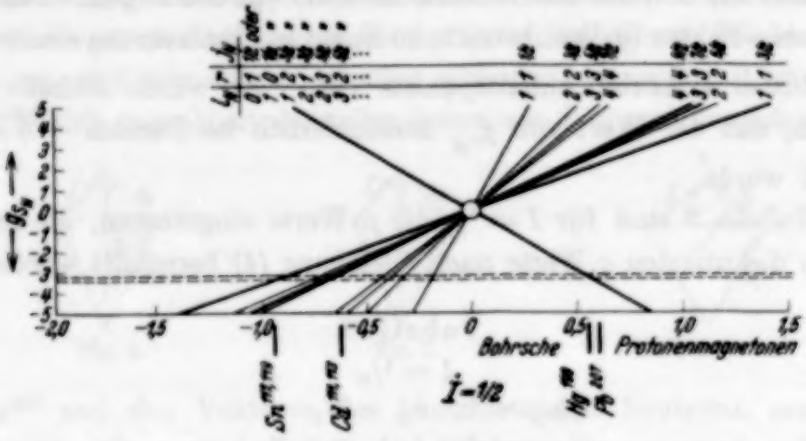


Fig. 4.

Das vorgeschlagene einfache Vektorschema muß nun auch, wenn es Anspruch auf Richtigkeit haben soll, mit dem gleichen Wert $g_{s_N} = -3{,}3$ die μ-Werte für die Elemente Hg^{201} und Ba^{137}, die $I = {}^3/_2$ haben, wiedergeben.

In Tabelle 4 sind für $I = {}^3/_2$ analog der Tabelle 3 die mit Hilfe der Gleichung (4) errechneten μ-Werte für die verschiedenen (l_N, r)-Kom-

Tabelle 4.

$I = {}^3/_2$.

$g_{s_N} = 5, \quad s_N = {}^1/_2$
$g_{l_N} = 0, \quad l_N = 0, 1, 2 \ldots$
$g_r = 0, \quad r = 0, 1, 2 \ldots$

$j_N = {}^1/_2$			$j_N = {}^3/_2$			$j_N = {}^5/_2$			$j_N = {}^7/_2$		
l_N	r	μ	l_N	r	μ	l_N	r	μ	l_N	r	μ
0	1	+ 2,50	1	0	+ 2,50	2	1	+ 2,10	3	2	+ 1,93
0	2	— 1,50	1	1	+ 1,83	2	2	+ 1,30	3	3	+ 1,07
			1	2	+ 0,50	2	3	+ 0,10	3	4	— 0,07
			1	3	— 1,50	2	4	— 1,50	3	5	— 1,50
1	1	— 0,8$\bar{3}$	2	0	— 1,50	3	1	— 1,50	4	2	— 1,50
1	2	+ 0,50	2	1	— 1,10	3	2	— 0,93	4	3	— 0,8$\bar{3}$
			2	2	— 0,30	3	3	— 0,07	4	4	+ 0,0$\bar{5}$
			2	3	+ 0,90	3	4	+ 1,07	4	5	+ 1,1$\bar{6}$

binationen eingetragen. Die (l_N, r)-Kombinationen, die hier in Frage kommen, sind andere als in Tabelle 3.

In Fig. 5 sind die μ-Werte in ihrer Abhängigkeit von g_{s_N} dargestellt. Die Bezeichnungsweise ist die gleiche wie in Fig. 4. Man sieht, daß auch

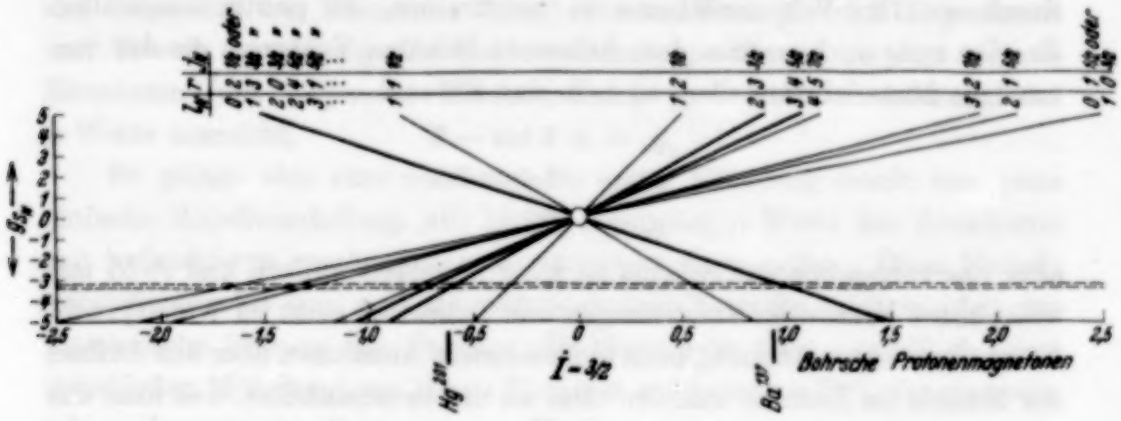


Fig. 5.

hier das betrachtete Vektorschema mit $g_{s_N} = -3{,}3$ die experimentellen Werte gut wiedergibt.

In Tabelle 5 sind alle mit Hilfe des Experiments gefundenen μ-Werte mit den nach Gleichung (4) mit $g_{s_N} = -3{,}3$ errechneten verglichen. Sie

Tabelle 5.

$g_{s_N} = -3{,}3, \quad s_N = 1/2$
$g_{l_N} = 0, \quad l_N = 0, 1, 2 \ldots$
$g_r = 0, \quad r = 0, 1, 2 \ldots$

l_N	r	j_N	Theoretisch	Experimentell		I
0	1	1/2	+ 0,55	+ 0,55	Hg^{199}	1/2
oder 1	0	1/2	+ 0,55	+ 0,60	Pb^{207}	1/2
„ 1	2	3/2	+ 0,55			
„ 2	1	3/2	+ 0,55			
⋮	⋮					
4	4	9/2	− 0,67	− 0,63	$Cd^{111, 113}$	1/2
oder 3	3	7/2	− 0,71			
1	1	3/2	− 0,92	− 0,95	$Sn^{117, 119}$	1/2
0	2	1/2	+ 0,99	+ 0,94	Ba^{137}	3/2
oder 1	3	3/2	+ 0,99			
„ 2	0	3/2	+ 0,99			
⋮	⋮					
2	3	3/2	− 0,59	− 0,62	Hg^{201}	3/2
oder 3	4	5/2	− 0,71			

zeigt, daß innerhalb der Fehlergrenzen das experimentelle Material durch das angenommene Vektorschema dargestellt wird.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: der Versuch, die μ-Werte der Elemente mit α-Teilchen und einer ungeraden Zahl von Neutronen durch ein Drei-Vektorenschema zu beschreiben, ist positiv ausgefallen. Es gibt zwar auch noch andere Schemata mit drei Vektoren, die das vorhandene Material darstellen, so z. B. das Schema

$$\left.\begin{aligned} g_s &= +5 \text{ bis } -5 \\ g_l &= 1 \end{aligned}\right\} \quad g_r = 0,$$

aber das vorgeschlagene Schema ist ganz besonders einfach und steht mit allen bisher bekannten Vorstellungen und Tatsachen nicht im Widerspruch. Es ist also nicht notwendig, neue fundamentale Annahmen über den Aufbau der Materie im Kern zu machen. Das ist um so erfreulicher, weil man das vorhandene Material wohl dazu benutzen kann, die bisherigen Vorstellungen zu stützen und zu erweitern, aber nicht, um prinzipiell neue Vorstellungen beweiskräftig zu begründen, was z. B. bei der Einführung des Schemas

$$\left.\begin{aligned} g_s &= +5 \text{ bis } -5 \\ g_l &= 1 \end{aligned}\right\} \quad g_r = 0$$

notwendig wäre. Vergleicht man das Schema

$$\left.\begin{aligned} g_s &= -3{,}3 \qquad & s_N &= 1/2 \\ g_{l_N} &= 0 \qquad & l_N &= 0, 1, 2 \ldots \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} g_r &= 0 \qquad & r &= 0, 1, 2 \ldots, \end{aligned}$$

das für ungerade Neutronenzahl im Kern gelten soll mit demjenigen, was in der oben erwähnten vorläufigen Mitteilung[1]) für Kerne mit α-Teilchen, mit gerader Neutronenzahl und *einem* Proton vorgeschlagen wurde,

$$\left.\begin{aligned} g_{s_P} &= 4 \text{ oder } 5 \qquad & s_N &\; 1/2 \\ g_{l_P} &= 1 \qquad & l_P &= 0, 1, 2 \ldots \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} g_r &= 0 \qquad & r &= 0, 1, 2 \ldots, \end{aligned}$$

so läßt sich jetzt ganz allgemein sagen: Ein Atomkern aus α-Teilchen und einer geraden Zahl von Neutronen besitzt ein resultierendes mechanisches Moment r mit den Quantenzahlen 0 oder 1 oder 2 usw., sein magnetisches Moment ist Null oder zum mindesten sehr klein. Tritt zu solch einem Kern ein Neutron oder Proton hinzu, so sind für die Darstellung der resultierenden Momente der neuen Elemente je zwei weitere Vektoren erforderlich, nämlich s_N und l_N bzw. s_P und l_P, die als Neutronenspin und Neutronenumlauf

[1]) H. Kallmann u. H. Schüler, l. c.

bzw. als Protonenspin und Protonenumlauf anzusehen sind. Dabei zeigt sich nun, daß die Polarisierbarkeit des Atomkernrumpfes aus α-Teilchen und gerader Neutronenzahl bei dem Einbau eines Protons in den Atomkern größer ist als beim Einbau eines ungeraden Neutrons; denn zur Darstellung der ersten Art von Elementen bringt erst ein Wert $g_r \sim 0{,}2$ Experiment und Theorie in befriedigende Übereinstimmung, während bei den anderen Elementen (mit ungerader Neutronenzahl) $g_r = 0$ zur Darstellung der μ-Werte ausreicht.

Es gelingt also zum mindesten in erster Näherung durch eine ganz einfache Modellvorstellung, alle bisher bekannten μ-Werte der Atomkerne mit halbzahligem mechanischen Kernmoment darzustellen. Diese Modellvorstellung sollte nun auch die experimentelle Tatsache erklären, daß das magnetische Moment des Deutons (H^2-Kern) sehr klein ist. Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Stern ist es kleiner als 10% des magnetischen Moments des Protons.

Nimmt man an, daß sich die mechanischen Momente des Protons und Neutrons, die den H^2-Kern bilden, zu 1 addieren, dann wirken die magnetischen Momente gegeneinander, da $g_{s_P} = +4$ und $g_{s_N} = -3{,}8$ ist, und das resultierende magnetische Moment erhält den Wert $\mu = 0{,}35$. Dieser Wert wäre nach dem oben Gesagten noch zu groß. Nimmt man nun aber an, daß zwar l_P (Protonenumlauf) $= 0$, aber der Neutronenumlauf $l_N = 1$ ist, dann ergibt sich ein $\mu = 0{,}17$, das nicht mit den experimentellen Befunden im Widerspruch steht.

Eine entsprechende Erklärung müßte dann auch für die Elemente Li^6, B^{10} und N^{14} gelten.

Diese Arbeit stellt, nachdem experimentelle Befunde den Aufbau der Atomkerne durch zwei Vektoren als prinzipiell unmöglich erwiesen haben, einen Versuch dar, durch ein Drei-Vektorenschema den Aufbau der Atomkerne zu beschreiben. Das dazu benutzte Modell stellt alle bisher bekannten experimentellen Befunde befriedigend dar.

Bei dem augenblicklichen Stand der Atomforschung scheint dem Verfasser solch ein prinzipieller Versuch gerechtfertigt zu sein, selbst auf die Gefahr hin, daß sich die Verhältnisse im Atomkern später als wesentlich komplizierter erweisen sollten.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß mir Diskussionen mit den Herren Delbrück, Grotrian, Heisenberg und Kallmann manche wertvolle Anregung gegeben haben.

Bei der Durchführung der Rechnungen haben mich Fräulein Schröder und Herr cand. phil. Gollnow tatkräftig unterstützt.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

Über die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Gemische.

Von **G. v. Hevesy** und **A. Faessler** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 7. Februar 1934.)

Es ist aus früheren Untersuchungen bekannt, daß Substanzen unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen weitgehende Änderungen erleiden können. Um Näheres über die Änderung zu erfahren, die Analysengemische auf der Antikathode erleiden, wurde das Verhalten des aktiven Niederschlags des Thoriums, von radioaktiv indiziertem Bleioxyd und von weiteren Substanzen untersucht.

Beim Vergleich der Intensität von Röntgenlinien, die von verschiedenen Bestandteilen eines Gemisches emittiert werden, ergibt sich vielfach die Frage, ob das festgestellte Intensitätsverhältnis nicht durch sekundäre Einflüsse, welche die Kathodenstrahlen auf das Gemisch ausüben, gefälscht ist. Würde z. B. unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen einer von zwei Bestandteilen eines Gemisches zum Teil verdampfen, so wäre das festgestellte Intensitätsverhältnis zweier Linien dieser Bestandteile kein richtiges Maß für das Verhältnis der anfänglich vorhandenen Atomkonzentrationen in dem Gemisch.

Auch in der quantitativen röntgenspektroskopischen Analyse verwendet man Gemische und vergleicht die Intensität der Linien von zwei verschiedenen Atomarten des Gemisches, von denen die Konzentration der einen bekannt ist, die der anderen dagegen ermittelt werden soll. Erregt man Röntgenlinien durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen, so ergibt sich in den erwähnten Fällen die Frage, ob und in welchem Maße die bestrahlten Gemische unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen in ihrer Zusammensetzung Veränderungen erleiden. Daß der Einfluß der Kathodenstrahlen auf Analysengemische eine wesentliche Fehlerquelle sein kann, wurde zuerst festgestellt [1]), als man die für die Bestimmung des Hafniumgehaltes in Proben von Zirkonoxyd gut bewährte Methode auf Zirkonmineralien anzuwenden versuchte. Die Methode versagte hier. Aus dieser Feststellung konnte man folgern, daß Gemische von Mineralien und z. B. Tantaloxyd, das man als Zusatzsubstanz verwendet, durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen in ihrer Zusammensetzung weitgehende Veränderungen erleiden. Eingehende Untersuchungen über die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf Gemische

[1]) G. v. Hevesy u. V. Thal Jantzen, Naturwissensch. **37**, 729, 1924.

liegen von Coster und Nishina[1]) und von Glocker und Schreiber[2]) vor. Die ersteren konnten unter anderem feststellen, daß bei der Bestrahlung eines Gemisches von SnO und Sb_2O_3, das gleiche Atomzahlen von Zinn und Antimon enthält, die Sn$L\alpha_1$-Linie sechsmal so intensiv erscheint als die Sb$L\alpha_1$-Linie, daß jedoch bei der Gegenwart von größeren Mengen von Calciumsulfat statt dem obigen anomalen Intensitätsverhältnis der Wert von rund 1 gefunden wird. Glocker und Schreiber machten die Beobachtung, daß das Linienverhältnis V$K\alpha_1$ und Ti$K\alpha_1$ eine Änderung erleidet durch die Gegenwart von Cr, Mn, W oder U. Daß bei der Bestrahlung solcher Gemische eine chemische Umsetzung auf der Antikathode erfolgt, zeigte eine Debyeaufnahme der wolframhaltigen Mischung vor und nach der Exposition; im letzteren Falle waren zwei sehr schwache, vorher nicht vorhandene Ringe auf dem Film zu sehen. Die Frage, wie weit bei der Bestrahlung von Gemischen eine partielle Verdampfung einzelner Bestandteile stattfindet, und wie weit eine Verlagerung in der Probe, wodurch dann ein Teil der letzteren der Wirkung der Kathodenstrahlen entzogen wird, war noch zu entscheiden. Um diese Frage zu beantworten, haben wir die Methode der radioaktiven Indikatoren herangezogen und die Änderung der γ-Strahlung und der α-Strahlung verfolgt, welche die radioaktiven auf die Antikathode gebrachten Substanzen unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen erleiden. Im Falle einer Verdampfung der radioaktiven Substanz sollten beide Strahlenarten eine Abnahme erleiden, während im Fall einer Verlagerung auf der Antikathode nur die α-Strahlung, nicht dagegen die γ-Strahlung eine merkliche Änderung ihrer Intensität erleiden sollte. Ferner haben wir die zeitliche Änderung des Intensitätsverhältnisses der Linien, welche ein pulverförmiges Gemisch aussendet, verfolgt.

Verhalten des aktiven Niederschlags des Thoriums unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen. Der Brennfleck einer Kupferantikathode wurde mit dem aktiven Niederschlag des Thoriums bedeckt, der im elektrischen Feld gesammelt wurde. Zu diesem Zweck wurde die Antikathode auf 220 Volt geladen und isoliert in ein Gefäß eingeführt, auf dessen Boden sich ein Radiothorpräparat befand, welches positiv aufgeladen war. Nach dem Einstellen des radioaktiven Gleichgewichtes wurde die α- und die γ-Aktivität der Antikathode gemessen. Nun wurde die Antikathode der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ausgesetzt (die Belastung variierte zwischen 10 und 20 mA und 15 bis 25 kV, während die Belichtungszeit 5 bis 10 Minuten

---

[1]) D. Coster u. J. Nishina, Chem. News **130**, 149, 1925. — [2]) R. Glocker u. H. Schreiber, Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928.

Tabelle 1.
Änderung der Aktivität einer im Brennfleck aktivierten Antikathode durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen.
Bestrahlung: 50 mA—Min. bei 20 kV.

	Vor der Bestrahlung	Nach der Bestrahlung	Abnahme der Aktivität
α-Strahlen Aktivität in Skalenteilen pro Minute	64	42,5	33,6 %
γ-Strahlen Aktivität in Skalenteilen pro Minute	78,2	50,2	35,8 %
α/γ	0,82	0,85	—

betrug). Dann wurde sowohl die α- wie die γ-Aktivität wieder gemessen. Die Ergebnisse zeigen (Tabelle 1), daß eine Abnahme der Aktivität erfolgt, und da die α- und die γ-Aktivität im selben Maße abgenommen haben, kann ein Hineindiffundieren in die Antikathode nicht stattgefunden haben, sondern es fand ein partielles Verdampfen statt, wobei ThB und ThC in nahezu demselben Maße verdampft sind. Es sei hier erwähnt, daß man aus der durch die Einwirkung von Kathodenstrahlen verdampften ThB- und ThC-Menge auf die Temperatur des Brennflecks schließen kann, da die Temperatur, bei welcher eine bestimmte Menge ThB und ThC verdampft, bekannt ist. Die Möglichkeit, daß ein Wolframbelag, der durch Zerstäubung des Glühdrahtes auf der gekühlten Antikathode gebildet wurde, für die Schwächung der α-Strahlung verantwortlich ist, kommt nicht in Frage, denn wie aus dem Obigen ersichtlich, wurde α- und γ-Strahlung in gleichem Maße geschwächt, und eine weitgehende Schwächung der sehr durchdringenden γ-Strahlung durch eine dünne Wolframschicht kommt nicht in Betracht. In diesem Zusammenhang untersuchten wir jedoch die Dicke der auf der Antikathode kondensierten Wolframschicht. Ein geringes Zerstäuben des Glühdrahtes erfolgt auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten, wenn die Antikathode Oxyde und andere zersetzbare Substanzen enthält. Da es sich um sehr dünne Schichten handelt, war dazu eine hochempfindliche Methode erforderlich und als solche wählten wir die Methode des radioaktiven Rückstoßes. Wir bestimmten die Rückstoßausbeute, welche die mit dem aktiven Niederschlag belegte Antikathode im elektrischen Felde abgibt, bestrahlten die Antikathode mit Kathodenstrahlen und wiederholten die Ermittlung der Rückstoßausbeute. Aus der Abnahme der Rückstoßausbeute läßt sich die Dicke der auf der Fläche des Brennflecks kondensierten Wolframschicht abschätzen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung

sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Die Abnahme der Rückstoßausbeute war wesentlich größer als die Abnahme der α- und γ-Aktivität, so daß das Ergebnis des geschilderten Versuchs dadurch, daß unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen ein Bruchteil des ThB und ThC verdampft ist, kaum beeinflußt wurde. Daraus, daß die Rückstoßausbeute nach der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen nicht auf Null zurückging, können wir folgern, daß die Dicke des Wolframbelags auf der Antikathode nach einer Bestrahlung von einigen Minuten noch sehr gering ist (die Reichweite der Rückstoßstrahlen ist z. B. in Silber $2 \cdot 10^{-5}$ mm).

Tabelle 2.

Rückstoßausbeute, die eine mit aktivem Niederschlag belegte Antikathode vor und nach Bestrahlung mit Kathodenstrahlen abgibt. Bestrahlung: 50 mA—Min. bei 20 kV.

	Vor der Bestrahlung	Nach der Bestrahlung	Abnahme der Aktivität
Rückstoßausbeute in Skalenteilen pro Minute	2,59	0,574	77,8 %

Tabelle 3.

Änderung der Aktivität von radioaktiv indiziertem PbO durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Bestrahlung: 60 mA—Min. bei 30 kV.

	Vor der Bestrahlung	Nach der Bestrahlung	Abnahme der Aktivität
α-Strahlen Aktivität in Skalenteilen pro Minute	3,96	3,06	22,8 %
γ-Strahlen Aktivität in Skalenteilen pro Minute	20,3	15,6	23,2 %
α/γ	0,195	0,196	—

Nunmehr sind wir dazu übergegangen, statt des aktiven Niederschlags radioaktiv indiziertes Bleioxyd zu verwenden. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus Tabelle 3 zu ersehen. Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, beträgt bei den oben erwähnten Belastungen der durchschnittliche Verlust an Bleioxyd während der Bestrahlung etwa 25 %. Und da auch hier Abnahme der α- und γ-Aktivität dieselbe ist, kann der Nachweis erbracht werden, daß es sich nicht um eine Verlagerung des Bleioxyds in der Antikathode handelt, sondern um einen Verdampfungseffekt.

Verhalten eines Gemisches von Thoriumoxyd und Rubidiumsulfat. Beim Vergleich der Intensität der Rb$K\alpha_1$- und Th$L\alpha_1$-Linien, die mit Röntgenstrahlen angeregt worden sind, ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 1 : 1 für gleiche Atomkonzentrationen. Bei der Anregung mit Kathodenstrahlen bekommt man, worauf uns zuerst freundlicherweise Herr Prof. Dr. V. M. Goldschmidt aufmerksam gemacht hat, ein ganz wesentlich anderes Intensitätsverhältnis, nämlich 1 : 9, ein Wert, der auch für uns bei der Kathodenstrahlenerregung zunächst erhalten worden ist. Eine nähere Untersuchung ergab jedoch, daß das Verhältnis, wenn man ganz kurze Expositionszeiten wählt, wesentlich zugunsten der Rubidiumlinie verschoben wird, da während einer kurzen Expositionszeit das Rubidium nur in beschränktem Maße zu verdampfen vermag. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus den Tabellen 4a und 4b zu ersehen, die sowohl Gemische allein von Rubidiumsulfat und Thoriumoxyd (im Verhältnis 9 : 1) umfassen, als auch Gemische, die zu 95% SiO_2 enthalten. Man sieht aus der Tabelle, daß mit steigender Belichtungszeit immer mehr Rubidium verdampft. Bei dem unverdünnten Gemisch ist die Verdampfung des Rubidiums wesentlich stärker als bei dem verdünnten, aber auch bei diesem ist sie noch beträchtlich.

Tabelle 4a. Gemisch von Rubidiumsulfat und Thoriumoxyd. (9 Gew.-Teile Rb_2SO_4 + 1 Gew.-Teil ThO_2). Röhrenbelastung: 10 mA, 25 kV.

	Belichtungszeit	Intensitätsverhältnis Th $L\alpha_1$: Rb $K\alpha_1$
Aufnahme a	10 Minuten	0,9
„ b	12 „	5,3
„ c	16 „	> 10,0

Anmerkung: Die drei Aufnahmen a, b und c wurden mit derselben Substanz auf der Antikathode aufgenommen. Zwischen a und b und c wurde die Substanz je eine halbe Stunde der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt, wodurch der Verdampfungseffekt deutlicher hervortritt.

Tabelle 4b. Dasselbe Rubidiumsulfat-Thoriumoxyd-Gemisch, verdünnt mit 95% SiO_2. Röhrenbelastung: 10 mA, 25 kV.

	Belichtungszeit	Intensitätsverhältnis Th $L\alpha_1$: Rb $K\alpha_1$
Aufnahme a	60 Minuten	0,7
„ b	90 „	3,0

Anmerkung: Die Aufnahmen a und b wurden mit derselben Substanz auf der Antikathode aufgenommen. Zwischen a und b wurde die Substanz 2 Stunden der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt.

Ob es sich hier um einen rein thermischen Verdampfungsvorgang handelt, wobei die Substanz mit dem größeren Dampfdruck schneller verdampft, oder ob die Substanzen infolge anderer Erscheinungen, z. B. elektrostatischer Abstoßung, in verschieden starkem Maße von der Antikathode entfernt werden, läßt sich experimentell wohl sehr schwer entscheiden. Für die Deutung im Sinne einer thermischen Verdampfung spricht die Tatsache, daß man mit Gemischen, die nur aus schwerflüchtigen Oxyden bestehen, noch nie derartige Intensitätsänderungen beobachtet hat, wie sie im obigen Beispiel des Rb_2SO_4—ThO_2-Gemisches auftreten.

Aus den obigen Ausführungen folgt, daß unter der Einwirkung der Kathodenstrahlen ein partielles Verdampfen der aufgetragenen Substanzen erfolgt, wobei die Substanz mit dem größeren Dampfdruck bevorzugt wird. Die Verdampfung ist nur bei solchen Substanzgemischen vernachlässigbar gering, die sich durch einen sehr niedrigen Dampfdruck auszeichnen, wie etwa die Gemische der hochschmelzenden Oxyde.

Zusammenfassung.

1. Setzt man den aktiven Niederschlag des Thoriums, der auf einer Antikathode gesammelt wurde, der Wirkung von Kathodenstrahlen aus, so erfolgt bei einer Belastung von etwa 20 mA und 25 kV in 5 Minuten bereits eine Verdampfung von etwa einem Viertel der vorhandenen Menge. Durch gleichzeitige Verfolgung der α- und der γ-Aktivität sowie der Rückstoßausbeute läßt sich der Nachweis erbringen, daß der Verlust einer Verdampfung zuzuschreiben ist.

2. Die Untersuchung von radioaktiv indiziertem Bleioxyd, das in die Antikathode eingerieben wurde, liefert ein ähnliches Ergebnis.

3. Aus einem Gemisch von Thoriumoxyd und Rubidiumsulfat verdampft das Rubidiumsulfat allmählich unter Einwirkung der Kathodenstrahlen, wodurch das scheinbare Intensitätsverhältnis Rubidium $K\alpha_1$: Thorium $L\alpha_1$ eine sehr wesentliche zeitliche Änderung erleidet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt, wie auch Herrn Dr. Max Pahl für seine tatkräftige Hilfe.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.)

Die Empfindlichkeit der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen.

Von **A. Faessler** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 7. Februar 1934.)

Es wird die Empfindlichkeit des röntgenspektroskopischen Nachweises für metallische und nichtmetallische Systeme untersucht.

Die Empfindlichkeit des röntgenspektroskopischen Nachweises hängt in nicht unwesentlichem Maße von der Natur des betreffenden Elementes ab. Zum Nachweis der Elemente etwa von 26 Fe bis 42 Mo ist die K-Strahlung besonders günstig, während man für die Elemente, die schwerer sind als 42 Mo, im allgemeinen die L-Strahlung heranzieht. Bei leichten Elementen ist der Nachweis weniger empfindlich, in erster Linie infolge der mit abnehmender Atomnummer stark fallenden Strahlungsausbeute. Bei der Untersuchung von schweren Elementen ist zwar die Strahlungsausbeute günstig, aber es ist hier die photographische Wirksamkeit der Strahlen gering, und die Anwendung von Verstärkungsschirmen vermag diesen Mangel nur in beschränktem Maße aufzuheben[1]). Diese Überlegungen gelten unabhängig davon, ob die Röntgenlinien mit Kathodenstrahlen oder mit Röntgenstrahlen erregt werden. Im letzteren Falle kommt jedoch noch ein weiterer wichtiger Umstand hinzu. Die Anregung mit Röntgenstrahlen ist nur dann intensiv, wenn die erregenden Strahlen nur wenig kurzwelliger als die Absorptionsbandkante des zu erregenden Elementes sind. Strahlen, die um mehr als 400 bis 500 X-E. kurzwelliger sind als die betreffende Absorptionskante, regen nicht mehr stark an. Will man nun z. B. Phosphor nachweisen, so muß man zur Anregung eine intensive Strahlung verwenden, deren Wellenlänge etwa zwischen 5758 und 5300 X-E. liegt. Die charakteristischen Strahlungen in diesem Wellenlängengebiet sind jedoch verhältnismäßig schwach, und auch die Intensität des Bremsspektrums ist in diesem langwelligen Gebiet gering. Wenn es sich hingegen um den Nachweis der K-Strahlung z. B. des Zirkons, handelt, hat man in der K-Strahlung des Molybdäns eine kräftige charakteristische Strahlung, und das kontinuierliche Bremsspektrum im Gebiet von 687 bis 200 X-E. ist ebenfalls sehr intensiv.

[1]) G. Küpferle, ZS. f. Phys. **83**, 79, 1933.

Wir wollen im folgenden die Empfindlichkeit des Nachweises bei Anregung mit Kathodenstrahlen einerseits, und bei Anregung mit Röntgenstrahlen andererseits getrennt besprechen. Bei der Erregung mit Kathodenstrahlen ist man genötigt, mit einem scharfen Brennfleck zu arbeiten und somit meist bis zur oberen Grenze der Belastbarkeit zu gehen. Die Belastbarkeit ist am größten, wenn die Probe auf die Antikathode gelötet werden kann und aus einer die Wärme gut leitenden Substanz besteht. Eine anlötbare Legierung läßt sich demnach mit größerer Empfindlichkeit analysieren als ein Pulvergemisch, das in die Antikathode eingerieben werden muß. Bei der Untersuchung eines von der Firma Hilger gelieferten reinsten Eisens konnten wir noch Cr, Mn, Co und Ni deutlich nachweisen. Die Konzentrationen für diese Elemente sind nach den Angaben der Firma Hilger: Cr $14 \cdot 10^{-5}$, Mn $22 \cdot 10^{-5}$, Co $8 \cdot 10^{-5}$, Ni $22 \cdot 10^{-5}$. Auf Grund der Intensität der Kobaltlinien kann man als obere Grenze der Nachweisbarkeit der genannten Elemente in Eisen 1 in 10^5 angeben. C. E. Eddy und T. H. Laby[1]) haben sogar noch V, Zn, As, Sb, Pb und Bi (Konzentration 1 in 10^6 und weniger) im Hilgerschen Eisen nachweisen können; uns ist der Nachweis der letztgenannten Elemente nicht mehr gelungen, obwohl wir die von diesen Autoren geforderten Vorsichtsmaßregeln sorgfältig eingehalten haben. Wir haben insbesondere auf sorgfältigste Abschirmung der Streustrahlung geachtet und zu diesem Zwecke alle Teile des Spektrographen mit Blei abgedeckt, ausgenommen einen engen Streifen vom Spalt zum Kristall und vom Kristall zum Filmhalter. Dank dieser Vorsichtsmaßregeln zeigten die Filme praktisch keine Schwärzung durch Streustrahlung. Der kontinuierliche Untergrund, der durch die Bremsstrahlung hervorgerufen wird, setzte jedoch der Nachweisbarkeit eine Grenze bei einer Konzentration, die nach unseren Aufnahmen bei etwa $1 : 10^5$ liegt. Die Linien von Elementen, die in geringerer Konzentration vorhanden sind, heben sich nicht mehr aus dem kontinuierlichen Untergrund hervor. Das Vakuum, bei dem gearbeitet wurde, betrug $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Mit Rücksicht auf die große Bedeutung, welche die Güte des Vakuums auf die Empfindlichkeit des Nachweises nach Laby haben soll, haben wir ferner folgenden Versuch ausgeführt: Wir haben in der Eisenantikathode einer von der Firma C. H. F. Müller hergestellten ungebrauchten abgeschmolzenen Röntgenröhre[2]) (Type Müller — Feinstruktur — M. U. R.) die Gegenwart von Cr, Mn, Co, Ni und Cu nachgewiesen. Dann haben wir eine Probe des

[1]) C. E. Eddy u. T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 637, 1932. — [2]) Der Firma C. H. F. Müller-Hamburg sei für ihr weitgehendes Entgegenkommen verbindlichst gedankt.

in dieser Röhre als Antikathodematerial verwendeten Eisens in unserer an der Pumpe liegenden Röntgenröhre untersucht. Die Empfindlichkeit des Nachweises mit der von uns evakuierten Röhre war nicht geringer als mit der Müllerschen Röhre. Nun werden bekanntlich die technischen Röntgenröhren mit der größten Sorgfalt evakuiert, und es wird in ihnen ein Vakuum erreicht, das in den an der Pumpe liegenden kaum erreicht wird. Es folgt aus dem obigen Ergebnis, daß jedenfalls ungenügendes Vakuum dafür nicht verantwortlich ist, daß wir den Labyschen Nachweis von V, Sb, Pb usw. im Hilgerschen Eisen nicht wiederholen konnten.

Während wie oben erwähnt, Kobalt in metallischem Eisen in einer Konzentration von 1 in 100000 noch deutlich nachgewiesen werden konnte, ist die Empfindlichkeit des Nachweises in eingeriebenen Pulvern etwas geringer. So konnte Hafnium in einem Gemisch von ZrO_2 und TiO_2 nur noch mit einer Empfindlichkeit von 1 in 20000 deutlich nachgewiesen werden.

Die Befunde von L. Rolla über die Empfindlichkeit der röntgenspektroskopischen Analyse stimmen mit unseren Ergebnissen überein. Er gibt an[1]), daß nach seinen Aufnahmen beim Nachweis der seltenen Erden eine Empfindlichkeit von 1 in 25000 erreichbar sein müsse, wenn man sich auf die stärkste Linie, $L\alpha_1$, beschränke. Nach W. Noddack[2]) beträgt die Empfindlichkeit im allgemeinen 1 bis 3 in 10000.

Bei gleicher Belastung und Versuchsdauer können bei Kathodenstrahlerregung wesentlich kleinere Mengen nachgewiesen werden als bei Röntgenstrahlerregung. Jedoch kann man bei Anregung mit Röntgenstrahlen mit einer wesentlich höheren Röhrenbelastung arbeiten, da man bei dieser Methode einen scharfen Brennfleck nicht braucht und da außerdem die zu untersuchende Substanz einer thermischen Einwirkung praktisch nicht ausgesetzt ist. Ferner kann hier die Versuchsdauer wesentlich verlängert werden. Bei der Anregung mit Kathodenstrahlen bringt nämlich die Verlängerung der Versuchsdauer bei starker Belastung und einer Belichtung von über 3 Stunden keinen Vorteil, da die störende Bremsstrahlung im Verhältnis zur nachzuweisenden Linie zu kräftig wird. Demgegenüber fällt bei der Anregung mit Röntgenstrahlen die Bremsstrahlung praktisch fort, so daß die Expositionszeit hier nötigenfalls ganz wesentlich und mit Erfolg ausgedehnt werden kann. Bei langen Expositionszeiten von 10 bis 20 Stunden kann man deshalb auch mit der Sekundärstrahlmethode Elemente wie Rubidium, Strontium, Zirkon mit der gleichen, ja sogar

[1]) L. Rolla, La Ricerca Scientifica, Anno IV, **2**, 13, 1933. — [2]) Ergebn. d. techn. Röntgenkde. **3**, 67, Leipzig 1933.

mit größerer Empfindlichkeit nachweisen als z. B. das Hafnium im obigen Beispiel mit Kathodenstrahlenerregung. Es ist ferner zu erwarten, daß die Anwendung von gebogenen Kristallen, wie sie von Johansson[1]) und anderen angewandt worden sind, eine ganz erhebliche Erhöhung der Empfindlichkeit der Sekundärstrahlmethode mit sich bringen wird, bei gleichzeitiger wesentlicher Herabsetzung der Belichtungszeit.

Zusammenfassung. Die Empfindlichkeit der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen hängt von der Natur des betreffenden Elementes und von der Art der Anregung ab.

Bei Kathodenstrahlenerregung ist die Empfindlichkeit größer, wenn die Analysenprobe in metallischem Zustand vorliegt und auf die Antikathode gelötet werden kann. Die Empfindlichkeit ist für die meisten Legierungen 1 : 100000, für pulverförmige Gemische etwa 1 : 20000. Linien von Elementen, die in noch geringerer Konzentration vorliegen, treten nicht mehr über den kontinuierlichen Untergrund hervor.

Bei Anregung mit Röntgenstrahlen fällt der kontinuierliche Untergrund fort. Obgleich diese Methode unter gleichen Bedingungen wesentlich unempfindlicher ist, kann hier die Empfindlichkeit durch Verlängerung der Belichtungszeit wesentlich gesteigert werden. Die Methode der Erregung mit Röntgenstrahlen ist infolge der Anregungsbedingungen im kurzwelligen Gebiet günstiger als im langwelligen. Elemente wie Rb, Sr, Zr usw. können teilweise mit noch größerer Empfindlichkeit nachgewiesen werden als bei Kathodenstrahlerregung.

Herrn Prof. Dr. G. von Hevesy bin ich für sein förderndes Interesse bei dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

[1]) Tryggve Johansson, ZS. f. Phys. **82**, 507, 1933.

Die Protonenemission des Aluminiums bei den höchsten α-Strahlen-Energien.

Von **O. Haxel** in Tübingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1934.)

Die Reichweite der Protonen aus Aluminium wird für α-Strahlen bis zu 8,6 cm Reichweite untersucht. Dabei werden vier Protonengruppen gefunden. Die Reichweiten aller Protonengruppen nehmen mit abnehmender α-Strahlenreichweite ebenfalls ab. Die Versuchsergebnisse schließen sich gut an die anderer Autoren mit α-Strahlen geringer Energie an. Die Ergebnisse werden durch die Entstehung mehrerer angeregter Si-Kerne gedeutet.

1. Einleitung. Obwohl die Protonenemission leichter Elemente schon seit 15 Jahren bekannt ist, ist sie doch immer noch einer der aussichtsreichsten Angriffspunkte zur Untersuchung des Atomkerns. Aluminium wurde bis jetzt am häufigsten untersucht. Leider stimmen jedoch gerade hier die einzelnen experimentellen Ergebnisse nicht miteinander überein. Sicher ist jedoch, daß Aluminium mehrere Gruppen von Protonen emittiert. Über die Zahl der Gruppen und ihre Zuordnung zu den verschiedenen α-Strahlenenergien gehen die Ansichten jedoch auseinander. Pose und seine Mitarbeiter[1]) finden bei Aluminium insgesamt drei Protonengruppen. Davon wird die kürzeste Gruppe von α-Strahlen aller Reichweiten angeregt, während die beiden anderen Gruppen nur von je einer engbegrenzten α-Strahlenenergie angeregt werden können. Sind also α-Strahlen aller Reichweiten bis herauf zu 4 cm Reichweite vertreten, d. h. wird eine dicke Aluminiumfolie mit α-Strahlen beschossen, so treten nach Pose alle drei Gruppen auf. Chadwick und Constable[2]) dagegen finden, daß bei Beschießung einer dünnen Aluminiumfolie mit α-Strahlen einheitlicher Reichweite immer zwei Protonengruppen auftreten. Dabei ist die Reichweite der beiden Protonengruppen um so größer, je größer die Reichweite der anregenden α-Strahlen ist. Allerdings haben nicht alle α-Strahlenenergien in gleichem Maße die Fähigkeit, Protonen zu erzeugen, sondern es bestehen für die α-Strahlen engbegrenzte Energiebereiche, innerhalb deren sie Protonen erzeugen können. α-Strahlen, deren Energie nicht in einem dieser ausgezeichneten Energiebereiche liegt, können keine, oder doch nur sehr viel weniger Protonen erzeugen. Chadwick und Constable fanden vier

[1]) H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; **31**, 943, 1930; ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; **67**, 194, 1931; K. Diebner u. H. Pose, ebenda **75**, 753, 1932. — [2]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932.

solche ausgezeichnete Energiebereiche für α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 0 und 3,9 cm Reichweite. Wird demnach eine dicke Aluminiumfolie mit α-Strahlen beschossen, so erhält man nach Chadwick und Constable vier Gruppenpaare, also insgesamt acht Gruppen. Die Ergebnisse Steudels[1]) lassen sich mit denen Chadwicks und Constables in Einklang bringen, widersprechen jedoch denen von Pose. In einer früheren Arbeit[2]) untersuchte ich die Protonenemission mit α-Strahlen von 4 bis 8,6 cm Reichweite, also mit höheren α-Strahlenenergien, als sie in den bisher besprochenen Arbeiten benutzt wurden. Dabei zeigte sich, daß α-Strahlen bis 6 cm Reichweite zwei Protonengruppen erzeugen, ähnlich wie dies Chadwick und Constable sowie Steudel für α-Strahlen bis 4 cm Reichweite fanden. Entsprechend der höheren Energie der α-Strahlen war auch die Energie der Protonen höher. Versuche mit α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite zeigten eine Andeutung für eine der beiden eben erwähnten Gruppen, sowie eine neue dritte Gruppe. In der Zwischenzeit konnten diese Versuche mit einem stärkeren Radiothorpräparat von 20 mg Radiumäquivalent weiter ausgedehnt werden. Mit diesem Präparat konnten aktive Niederschläge im Äquivalentbetrag von 5 mg Radium erhalten werden.

Die folgende Arbeit behandelt lediglich Versuche über die Abhängigkeit der Energie der Protonen von der Energie der auslösenden α-Strahlen. Der Zusammenhang von Ausbeute und Energie der α-Strahlen wird in einer späteren Arbeit, die bereits im Gange ist, ausführlicher beschrieben werden. Die höchste α-Strahlenenergie, mit der gearbeitet wurde, war $8{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt, entsprechend einer Reichweite von 8,6 cm.

2. Abhängigkeit der Energie der Protonen von der Energie der α-Strahlen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Eine Aluminiumfolie von 0,5 cm Luftäquivalent wurde mit α-Strahlen von einheitlicher Energie beschossen. Die unter 90° gegen die α-Strahlenrichtung emittierten Protonen wurden mit einem Proportionalzählrohr gezählt. Vor den Zähler wurden Absorptionsfolien geschaltet. Für eine Anzahl von Absorberdicken wurde dann die Zahl der Protonen, die den Absorber durchsetzten, festgestellt. Auf diese Weise wurde die Reichweite der einzelnen Protonengruppen ermittelt. Die Reichweite der anregenden α-Strahlen konnte ebenfalls variiert werden, indem zwischen α-Strahlenpräparat und Aluminiumfolie Absorptionsfolien eingeschaltet wurden. Der Zähler und die technischen Einzelheiten der Versuchsanordnung sind bereits in der ersten Arbeit beschrieben worden.

---

[1]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932. — [2]) O. Haxel, ebenda **83**, 323, 1933.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse mit den ungebremsten Strahlen des ThC-Präparates (Kurve *a*), die eine Reichweite von 8,6 cm besitzen. Die Aluminiumfolie hat ein Luftäquivalent von 0,5 cm; ein Teil der α-Strahlen durchsetzt die Folie schief, so daß α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 7,9 und 8,6 cm, entsprechend Energien von 8,3 bis $8{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt, mit Aluminiumkernen zusammentreffen können. Der aktive Niederschlag der Thoremanation emittiert aber außer den α-Strahlen von 8,6 cm auch noch eine schwächere Gruppe mit 4,8 cm Reichweite. Will man also den Effekt der 8,6 cm-α-Strahlen allein erhalten, so hat man von der gemessenen Kurve den Effekt der 4,8 cm-α-Strahlen abzuziehen. Dieser Effekt wurde experimentell bestimmt, indem die Reichweite der 8,6 cm-α-Strahlen

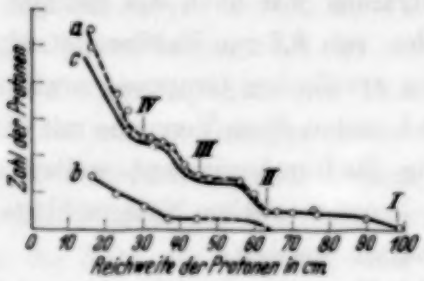


Fig. 1.

Absorptionskurve der Aluminiumtrümmer bei $R_a = 8{,}6$ cm.

Fig. 2.

Absorptionskurve der Aluminiumtrümmer bei $R_a = 7{,}2$ cm.

auf 4,8 cm herabgesetzt wurde. Die Reichweite der ursprünglichen 4,8 cm-α-Strahlen war dann 1,2 cm; diese Strahlen konnten somit keine Protonen mehr erzeugen. Die Zahl der durch die 4,8 cm-α-Strahlen ausgelösten Protonen ist durch Kurve *b* dargestellt. Da aber das ThC-Präparat rund doppelt soviel α-Strahlen der Reichweite 8,6 cm emittiert, wie α-Strahlen der Reichweite 4,8 cm, so dürfen wir nur die halben Intensitäten der Kurve *b* von der Kurve *a* abziehen. Die ausgezogene Kurve *c* ist die gesuchte Differenzkurve. Sie stellt den alleinigen Effekt der α-Strahlen mit Reichweiten zwischen 7,9 und 8,6 cm dar. Kurve *c* läßt deutlich vier verschiedene Protonengruppen erkennen, die der Reihe nach mit I, II, III und IV numeriert sind. Die maximalen Reichweiten der Gruppen sind: 98, 64, 47 und 30 cm.

In der ersten Arbeit konnte die Gruppe I wegen der wesentlich geringeren Intensität des damals benutzten α-Strahlenpräparates nicht gefunden werden, die Gruppe II dagegen war bereits angedeutet, während die Gruppen III und IV nicht getrennt werden konnten. Die Präparatstärke reichte jetzt aus, um auch noch eine Variation der α-Strahlenreichweite

vorzunehmen. Fig. 2 stellt die Versuche dar, nachdem die Reichweite auf 7,2 cm herabgesetzt war. Es sind auch hier wieder mehrere Gruppen zu erkennen. Gruppe I und II heben sich deutlich ab. Die Reichweite dieser beiden Gruppen ist aber etwas geringer als die derselben Gruppen I und II, wenn sie durch α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite erzeugt wurden. Die Gruppen III und IV heben sich in dieser Meßreihe nicht genügend heraus, um ihre Reichweite bestimmen zu können. Es war aber möglich, die Reichweiten dieses ersten Kurventeils, unter Benutzung eines schmaleren Aluminiumkegels, genauer zu uutersuchen. Durch den schmaleren Aluminiumkegel wurde die geometrische Definition der Strahlenbündel schärfer und die Gruppen kommen deutlicher zum Vorschein, allerdings auf Kosten der Intensität. In Fig. 3, die mit α-Strahlen von 7,5 cm Reichweite aufgenommen wurde, sind jetzt zwei mit III und IV bezeichnete Protonengruppen zu erkennen. Diese

Fig. 3.

Absorptionskurve der Aluminiumtrümmer bei $R_\alpha = 7{,}5$ cm.

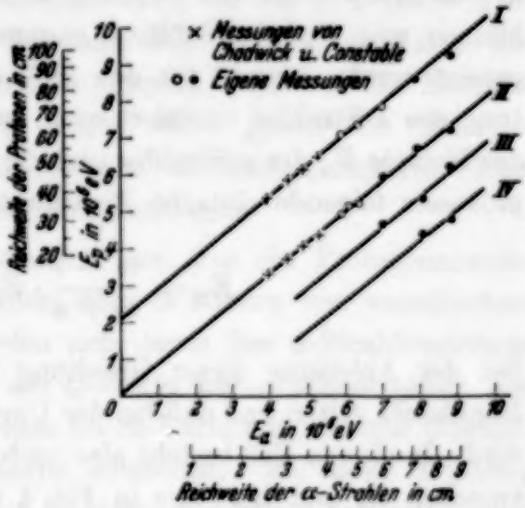


Fig. 4.

Die Energien der Protonen E_p als Funktion der Energie der α-Strahlen E_α aufgetragen.

Gruppen haben gegenüber den Gruppen III und IV der Fig. 1 ebenfalls eine geringere Reichweite. In gleicher Weise wurde noch eine Untersuchung mit α-Strahlen von 6 cm Reichweite durchgeführt. Dabei wurden Protonengruppen mit 30 und 45 cm Reichweite gefunden.

In Fig. 4 sind auf der Ordinate die Energien der Protonen aufgetragen und auf der Abszisse die Energien der auslösenden α-Strahlen. Neben bzw. unter den Energieskalen sind noch die entsprechenden Reichweitenskalen angebracht. Als Reichweiten wurden sowohl bei den Protonen, wie auch bei den α-Strahlen die Maximalreichweiten angegeben. Dies ist berechtigt, da nach den vorliegenden Versuchen die Protonenenergie mit wachsender α-Strahlenenergie zunimmt, und deshalb die größten Protonenreichweiten auch den größten α-Strahlenreichweiten entsprechen. Alle nun-

mehr bekannten Gruppen sind in Fig. 4 eingetragen. Die Punkte entsprechen den in dieser Arbeit gefundenen Gruppen, die Kreise stellen die in der letzten Arbeit gewonnenen Ergebnisse dar, während die Kreuze die Messungen von Chadwick und Constable wiedergeben, nachdem sie in der früher angegebenen Weise auf die hier benutzte Versuchsgeometrie (Emissionswinkel der Protonen gegen die α-Richtung ist 90°) umgerechnet wurden.

Fig. 4 zeigt, daß bei hohen α-Strahlenenergien vier Protonengruppen auftreten. Mit abnehmender Reichweite der α-Strahlen wird auch die Reichweite der Protonengruppen kürzer, und zwar gerade so, daß durch die Meßpunkte in zwangloser Weise vier Gerade gelegt werden können. Aus dieser Tatsache können sehr wichtige Schlüsse gezogen werden. Wie bereits früher (l. c.) gezeigt wurde, besteht für den Fall, daß das Proton senkrecht zur Richtung des α-Strahles emittiert wird, zwischen der Energie E_p des Protons, der Energie E_α des α-Strahles und der Energietönung Q des Umwandlungsprozesses folgende einfache Beziehung:

$$E_p = \frac{m-1}{m+4} \cdot E_\alpha + \frac{m+3}{m+4} \cdot Q. \qquad (1)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung ist vorausgesetzt, daß Energie und Impulssatz gelten und daß bei der Umwandlung das α-Teilchen eingefangen wird. In diesem Fall besteht also nach Gleichung (1) eine lineare Beziehung zwischen E_p und E_α. Die in Fig. 4 dargestellten Messungen zeigen, daß diese lineare Beziehung tatsächlich vorhanden ist und daß die Neigung der vier Geraden mit der von (1) geforderten Neigung $\operatorname{tg} \varphi = \frac{m-1}{m+4} = \frac{16}{31}$ übereinstimmt. Daraus müssen wir folgern, daß jeder Geraden ein Umwandlungsprozeß entspricht, bei dem das α-Teilchen von dem Kern eingefangen wird, und daß die Energietönung des Prozesses von der Energie der α-Strahlen unabhängig ist. Bei Aluminium sind also vier Umwandlungsprozesse möglich, die sich lediglich durch ihre Energietönung unterscheiden. Die vier Umwandlungsenergien sind: $Q_1 = 2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt, $Q_2 = 0$, $Q_3 = -1{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt und $Q_4 = -2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt. Der entstehende Kern besitzt die Masse 30. Seine Kernladung ist 14, wenn man annimmt, daß außer dem eingefangenen α-Teilchen und dem emittierten Proton keine weiteren Ladungen bei der Kernumwandlung beteiligt sind. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß auch noch positive oder negative Elektronen mit ins Spiel kommen, da bei ihrer Beteiligung eine stärkere Verwaschung der Protonengruppen zu erwarten wäre. Die Reichweitenstreuung in den

einzelnen Gruppen läßt sich aber vollständig durch die Versuchsanordnung erklären. Der entstehende Kern ist demnach ein Si-Kern mit der Masse 30.

Aus den Versuchen können wir ferner noch entnehmen, wie das Auftreten der vier Prozesse zu erklären ist. Zunächst müssen wir uns klar sein, daß die Energietönung Q die Differenz aus der Bindungsenergie des Protons im Aluminiumkern und der Bindungsenergie des eingefangenen α-Teilchens im neugebildeten Si-Kern darstellt. Demzufolge gibt es drei Erklärungen für das Auftreten mehrerer Prozesse.

1. Es gibt vier verschiedene Aluminiumkerne, die sich durch die verschieden starke Bindung der Protonen unterscheiden, oder ein und derselbe Aluminiumkern besitzt mehrere Protonenniveaus, auf die sich die 13 Protonen des Aluminiums verteilen. Je nach dem Niveau, aus dem das Proton gehoben wird, entstehen dann die Prozesse I, II usw. Die Energieunterschiede der einzelnen Gruppen wären dann gleich den Energieunterschieden der einzelnen Protonenniveaus im Aluminiumkern. Eine solche Deutung wurde von Gamow[1]) vorgeschlagen.

2. Es gibt nur einen Aluminiumkern bzw. nur ein Protonenniveau, aus dem die Protonen ausgelöst werden, aber es können vier verschiedene Si-Kerne entstehen; die Kerne würden sich durch ihre α-Strahlenniveaus unterscheiden, und die Differenzen der Q-Werte wären wieder gleich den Energieabständen der α-Strahlenniveaus im Si-Kern, mit anderen Worten: es können mehrere angeregte Si-Kerne entstehen. Zu dieser Deutung kommt Feather[2]) auf Grund meiner früheren Ergebnisse und auf Grund unveröffentlichter Messungen von Duncanson und Miller in Cambridge.

3. Es besteht noch die Möglichkeit, daß es zwei verschiedene Aluminiumkerne und zwei verschiedene Si-Kerne gibt. Auch dann wären vier Protonengruppen möglich.

Betrachten wir zunächst Fall 3. Dieser Fall kommt nicht in Frage. Angenommen, es gäbe zwei Aluminiumkerne Al_1 und Al_2, dann würde Al_1 zwei Protonengruppen emittieren, deren Energien sich um den Betrag Q unterscheiden sollen. Ebenso würde Al_2 zwei Protonengruppen emittieren, deren Energien sich um denselben Betrag Q unterscheiden müßten, da ja alle Umwandlungen zu denselben zwei Si-Kernen führen sollen. Fig. 4 zeigt aber auf den ersten Blick, daß es nicht möglich ist, zwei Gerade so zu kombinieren, daß ihr Energieunterschied gleich dem Energieunterschied der beiden übrigen Geraden ist. Fall 3 kommt also nicht in Frage, so daß

[1]) G. Gamow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 433, 1933. — [2]) N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 689, 1933.

nur noch die folgenden beiden Möglichkeiten bestehen: entweder es gibt vier verschiedene Aluminiumkerne oder es gibt vier verschiedene Si-Kerne. Nach den Messungen von Bothe und Becker emittiert aber Aluminium außer den Protonen auch noch γ-Strahlen. Um diese γ-Strahlung erklären zu können, müssen wir annehmen, daß bei der Umwandlung ein angeregter Si-Kern entstehen kann, der dann unter Emission eines γ-Quants in den Grundzustand zurückfällt. Also müssen wir mindestens zwei Prozesse auf die Verschiedenheit der Si-Kerne zurückführen. Nach dem oben Dargelegten müssen dann aber alle vier Prozesse durch die Entstehung angeregter Si-Kerne erklärt werden. Unsere Versuche sagen also aus, daß bei der Protonenemission des Aluminiumkerns vier verschiedene Kerne der Masse 30 entstehen können. Die Umwandlung I würde dann zu einem Kern im Grundzustand führen, die Umwandlungen II bis IV zu je einem angeregten Kern, der voraussichtlich unter Abgabe eines γ-Quants sofort wieder in den Grundzustand übergeht. Die Energie des ersten angeregten Zustandes ist um $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt höher als die des Grundzustandes, die des zweiten um $3{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt und die des dritten um $5{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Geiger danke ich verbindlichst für Anregung und Unterstützung bei ihrer Durchführung. Das benutzte Radiothorpräparat und ein Teil der Apparate wurden Herrn Prof. Dr. Geiger von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zur Verfügung gestellt.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Das Verhalten der Resonanzlinie 2537 und Erklärung der Verstärkung des Quecksilbertripletts bei Zusatz von sehr trockenem Wasserstoff.

Von **Herbert Schnitger** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1934.)

Während durch Zusatz von extrem trockenem H_2 zu einer Glühkathodenentladung in Hg-Dampf von $2 \cdot 10^{-3}$ Tor das Triplett sehr verstärkt wird, ändert sich die Intensität von 2537 nicht wesentlich. Stöße zweiter Art der H_2-Moleküle scheinen mit merklicher Ausbeute den Zustand $2\,^3P_1$ des Hg in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ zu überführen.

Güntherschulze und Betz[1]) fanden, daß in einer Glühkathodenentladung in Hg-Dampf von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Tor das Triplett 5461, 4358, 4047 bis 100fach verstärkt wird, wenn man H_2 zusetzt, das im Entladungsgefäß durch P_2O_5 nochmals getrocknet wird. Es interessiert nun weiter, wie sich andere Hg-Linien, insbesondere 2537, in dieser Hinsicht verhalten. Da durch die Verstärkung von 4358 der Zustand $2\,^3P_1$ viel häufiger erreicht wird, könnte man eine Verstärkung von 2537 erwarten, da das Leuchtelektron spontan aus diesem Zustande in den Grundzustand fällt unter Ausstrahlung der Resonanzlinie. Es wurden unter denselben Entladungsbedingungen, wie sie Güntherschulze und Betz hatten, Spektralaufnahmen im UV.-Gebiet gemacht. Fig. 1 zeigt eine der Aufnahmen, an der die qualitativen Ergebnisse gut zu sehen sind. Beide

Fig. 1.
a) Reiner Hg-Dampf bei $2 \cdot 10^{-3}$ Tor. b) Zusatz von $9 \cdot 10^{-2}$ Tor H_2, extrem getrocknet.

Spektrogramme sind bei gleicher Belichtungszeit aufgenommen: a) bei reinem Hg-Dampf von $2 \cdot 10^{-3}$ Tor, b) bei Zusatz von $9 \cdot 10^{-2}$ Tor H_2. Die Verstärkung des Tripletts wird bestätigt, dagegen bleibt 2537 im wesentlichen konstant. Von den weiteren Linien werden 3663, 3131, 2967, 3654,

[1]) W. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **84**, 402ff., 1933.

3125, 3650, 3021 + 3025 + 3027 und 4077 verstärkt, die alle in den Termen $2\,^3P_{0,1,2}$ enden. Die Ursache für die Verstärkung des Tripletts ist in einer Anreicherung der metastabilen Zustände des Hg zu suchen. Der zugesetzte Wasserstoff kann diese Anreicherung auf zwei Arten verursachen:

1. Durch die Zusammenstöße mit H_2-Molekülen werden die angeregten Hg-Atome verhindert, auf die Gefäßwand zu stoßen, wobei bekanntlich der metastabile Zustand zerstört wird.

2. Durch Stöße zweiter Art können die H_2-Moleküle den Zustand $2\,^3P_1$ in den metastabilen, nur 0,2 Volt tiefer liegenden Zustand $2\,^3P_0$ überführen.

Über die Möglichkeit dieses zweiten Vorgangs zeigte sich bei Versuchen von Donat[1]) über sensibilisierte Fluoreszenz folgendes: Setzt man zu einem Gemisch von Hg- und Tl-Dampf, das mit der Hg-Resonanzlinie bestrahlt wird, Ar, N_2 oder H_2 zu, dann wird die Fluoreszenz der Hg-Resonanzlinie geschwächt, weil die Zustände $2\,^3P_1$ durch Stöße zweiter Art zerstört werden. Für H_2 beträgt die Ausbeute dabei fast 100%. Bei Ar und N_2 wird gleichzeitig sensibilisierte Fluoreszenz des Tl hervorgerufen, woraus auf eine Bildung des metastabilen Zustands $2\,^3P_0$ geschlossen werden muß. Bei H_2 trat dieser zweite Effekt nicht ein, wahrscheinlich weil die Reaktion $Hg + H_2 = HgH + H$ stattfindet[2]).

Es wird nun vermutet, daß durch die von Güntherschulze und Betz angewandte extreme Trocknung durch P_2O_5 im Entladungsgefäß diese Reaktion verhindert wird, so daß die Hg-Atome im metastabilen Zustande bleiben. Die große Empfindlichkeit solcher Vorgänge gegen kleinste Verunreinigungen wurde schon immer beobachtet. Die Zerstörung der Zustände $2\,^3P_1$ durch Stöße zweiter Art hebt die durch die Intensitätszunahme von 4358 zu erwartende Verstärkung der Resonanzlinie auf. Die gefundene Verstärkung der übrigen Linien folgt aus der Anreicherung der metastabilen Zustände. Es soll versucht werden, eine genauere Übersicht über die Intensitätsveränderungen, auch in anderen Gasen, zu erhalten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Güntherschulze für die Anregung und Ermöglichung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. Wiedmann für die Überlassung eines Spektrographen.

[1]) K. Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345ff., 1924. — [2]) P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXIII, 2. Aufl., S. 233.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Das Leuchten des $CaWO_4$ in Abhängigkeit von einem hindurchfließenden Elektronenstrom.

Von **A. Güntherschulze** und **M. Gerlach** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1934.)

Wird $CaWO_4$ in sehr dünner Schicht im Hochvakuum zwischen eine halbdurchsichtige, auf eine Glasplatte gestäubte Pt-Schicht und eine Ocelitscheibe gebracht, so leuchtet das $CaWO_4$ bei Stromdurchgang bei Spannungen oberhalb von 200 bis 400 Volt und Strömen von der Größenordnung Einer bis Zehner von Milliampere in seinem charakteristischen blauen Fluoreszenzleuchten, wenn die Ocelitscheibe Kathode ist. Gleichzeitig werden merkliche Mengen Gas entwickelt. Ist die Pt-Schicht Kathode, so ist das Leuchten viel schwächer; der Strom bei gleicher Spannung dagegen wesentlich größer. Pulverisierter Rubin, der in gleicher Weise verwandt wird, zeigt sein typisches rotes Fluoreszenzleuchten.

Das Fluoreszenzleuchten von $CaWO_4$ beim Beschießen mit Elektronen in einem Vakuumrohr ist wiederholt gemessen worden[1]). In der vorliegenden Untersuchung war die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob sich $CaWO_4$ auch dadurch zum Leuchten bringen läßt, daß es zwischen zwei Elektroden gebracht und ein Strom hindurchgeschickt wird. Damit das etwa auftretende Leuchten untersucht werden kann, muß mindestens eine der Elektroden durchsichtig sein. Also wurde sie dadurch hergestellt, daß mit Hilfe von Kathodenzerstäubung Pt in so dünner Schicht auf eine Glasplatte gestäubt wurde, daß die Platte noch gut durchsichtig war. Auf diese Pt-Schicht wurde dann in Alkohol aufgeschwemmtes $CaWO_4$ sorgfältig so aufgegossen, daß seine Dicke überall die gleiche war. Wurde jetzt als zweite Elektrode eine zweite mit Pt bestäubte Glasplatte darauf gepreßt und im Hochvakuum zwischen beide Elektroden eine steigende Wechselspannung gelegt, so trat bei einer bestimmten Spannung ein Funkenspiel auf, das sofort wieder erlosch. Nach dem Auseinandernehmen der Anordnung zeigte sich, daß jeder Funke die dünne Pt-Schicht in seiner Umgebung weggefressen hatte. Das Hochvakuum war nötig, weil sich sonst bei den äußerst geringen Abständen zwischen den Elektroden in den lufterfüllten Lücken zwischen den einzelnen $CaWO_4$-Körnern oberhalb von 350 Volt eine Glimmentladung ausgebildet hätte.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **77**, 528, 1932.

Dieses Verhalten war nach der Untersuchung[1]) des einen von uns über die Elektronengeschwindigkeit in Isolatoren bei hohen Feldstärken usw. vorauszusehen.

In dieser Untersuchung war aber auch bereits das Mittel angegeben, eine dauernde Strömung durch eine sehr dünne isolierende Schicht zu erzwingen: Die eine Elektrode muß ein Halbleiter von vergleichsweise hohem Widerstand sein. Also wurde als zweite Elektrode auf das auf die dünne Pt-Schicht aufgebrachte $CaWO_4$ eine Ocelitscheibe von 5000 Ohm bei 200 Volt[2]) gepreßt. Mit dieser Anordnung ließ sich in der Tat das typische bläuliche Fluoreszenzleuchten des $CaWO_4$ bei Stromdurchgang während einiger Zeit gut beobachten.

Dabei waren jedoch die Erscheinungen je nach der Polarität durchaus verschieden. War die Ocelitscheibe Kathode, so setzte bei 200 bis 400 Volt Gesamtspannung (an Ocelitscheibe + $CaWO_4$) an einzelnen Stellen ein Leuchten ein, das mit der Spannung (zugleich mit dem Strom) zunahm, und zwar kamen mit steigender Spannung immer mehr Leuchtstellen dazu, und auch ihre Intensität wurde größer. Dabei wechselten die leuchtenden Stellen langsam ihren Platz. Das Leuchten hielt so lange an, daß es mit einem Weberschen Photometer ohne besondere Vorsichtsmaßregeln photometriert werden konnte. Nach einer gewissen Zeit von der Größenordnung 1 bis 10 Minuten, die um so kürzer ist, je größer die Stromstärke gewählt wird, setzt im Rezipienten an den frei liegenden Außenseiten der Elektroden Glimmentladung ein, weil der Gasdruck trotz laufender Pumpen auf 10^{-4} bis 10^{-3} mm Hg gestiegen ist. Es werden also während des Versuchs nicht unbeträchtliche Mengen Gas entwickelt. Wird dann die Entladung ausgeschaltet und gewartet, bis wieder Hochvakuum herrscht, so ergibt sich beim Wiedereinschalten die gleiche Fluoreszenz-Leuchterscheinung des $CaWO_4$ wie vorher. Das Gas beeinflußt also seinerseits das Leuchten nicht.

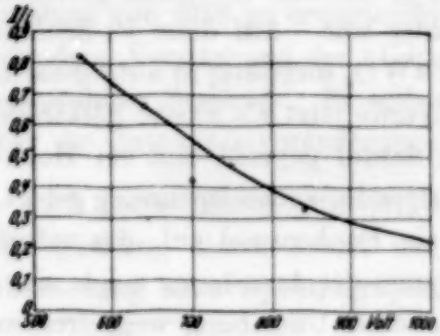


Fig. 1.

Nach dem Herausnehmen der Platte aus dem Rezipienten zeigt sich, daß die aufgestäubte Pt-Schicht völlig unverletzt ist. Dagegen hat die $CaWO_4$-Schicht, soweit sie von der Ocelitscheibe bedeckt war, eine

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **86**, 778, 1933. — [2]) Der Widerstand von Ocelit ist spannungsabhängig.

schmutzig gelbe bis hellbraune Färbung angenommen. Im durchfallenden Licht sieht es aus, als ob an den einzelnen Stellen eine Art Sinterung des $CaWO_4$ stattgefunden hätte. Es finden also offenbar chemische Umsetzungen statt, die wohl auch die Ursache des Gasausbruchs sind.

Die folgende Tabelle und Fig. 1 enthalten den Zusammenhang zwischen Helligkeit des Leuchtens J, der Stromstärke i und der Spannung U, wobei J in einem willkürlichen Maß gemessen ist. ΔU ist die vom Ocelit aufgenommene Spannung, $U' = U - \Delta U$ der auf das $CaWO_4$ entfallende Teil. Die Figur zeigt, daß die Intensität pro Ampere mit steigender Spannung abnimmt. Wurde statt des $CaWO_4$ pulverisierter Rubin verwandt, so zeigte sich statt des blauen Fluoreszenzleuchtens des $CaWO_4$ das charakteristische rote des Rubins. Doch wurde dieses noch nicht näher untersucht.

Tabelle 1.

U Volt	i mA	ΔU Volt	U' Volt	J	J/i
560	1,5	8	552	1,2	0,82
640	4	20	620	2,6	0,66
700	7	35	665	2,9	0,42
750	10	50	700	4,8	0,48
850	23	115	735	7,6	0,33
1000	26	130	870	6,0	0,23

War die Ocelitscheibe Anode, die Pt-Schicht Kathode, so setzte das Leuchten erst bei viel höherer Spannung ein als bei der umgekehrten Polarität. Die Lichtstärke blieb so klein, daß nicht photometriert werden konnte, und die Leuchtdauer war viel kürzer. Ferner bestand das Leuchten nur aus äußerst kleinen leuchtenden Punkten, und neben blauen Punkten traten auch solche von roter Farbe auf. Die Stromstärke dagegen war bei gleicher Spannung bedeutend größer als bei umgekehrten Polen. Z. B. bei 700 Volt 20 mA gegenüber 7 mA bei umgekehrter Stromrichtung. Ferner trat jetzt auffälligerweise keinerlei Gas auf. Das Hochvakuum blieb während der ganzen Versuchsdauer erhalten.

Eine Erklärung der Erscheinungen zu geben, erscheint verfrüht.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide und ihre Beeinflussung durch Mischkristallbildung und Fremdzusätze.

Von **A. v. Hippel** in Istanbul.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1934.)

Die elektrische Festigkeit von zwölf reinen Alkalihalogeniden wird gemessen. Der Einfluß von Mischkristallbildung und Fremdzusätzen auf Durchbruchsfeldstärke und Durchschlagsrichtung wird untersucht. Allgemeine Regeln für den Aufbau von Kristallisolatoren werden daraus gewonnen.

Der elektrische Durchschlag in festen Isolatoren ist nach den Untersuchungen des Verfassers[1]) nicht ein *Ionen*phänomen von rein technischem Interesse, sondern ein *Elektronen*phänomen von weitreichender physikalischer Bedeutung. Die Existenz einer definierten Durchbruchsfeldstärke beweist, daß es eine prinzipielle Grenze für die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei der Elektronenbewegung in festen Körpern gibt. Bei sehr hohen Feldstärken geht die reibend gebremste Elektronenbewegung ($\mathfrak{E} \sim v$) des Ohmschen Gesetzes in eine beschleunigte Fallbewegung ($\mathfrak{E} \sim \mathrm{d}v/\mathrm{d}t$) über, die zur Stoßionisation führt. Das Zeichen dieses Umschlags ist die Zerstörung des Materials, der elektrische Durchschlag. An der Höhe der Durchbruchsfeldstärke und der Richtungsorientierung der Durchschlagsbahnen läßt sich ablesen, welchen Einfluß die Struktur eines Isolators auf die Wanderung der Elektronen in ihm ausübt[1]). Systematische Meßreihen dieser Größen als Funktion der Isolatorstruktur müssen erkennen lassen, wie weit man die Elektronenbewegungen durch Strukturänderungen beherrschen kann, und zu einer atomphysikalisch begründeten Synthese der Isolierstoffe führen. Die hier vorgelegte Untersuchung tut einen ersten Schritt in dieser Richtung.

§ 1. Die elektrische Festigkeit der reinen Alkalihalogenide. Die Alkalihalogenide sind dank ihres einfachen Kristallbaues, ihrer leichten Spaltbarkeit, der bequemen Herstellungsmöglichkeit synthetischer Einkristalle und dank der größeren Anzahl von Salzen das gegebene Ausgangsobjekt für Untersuchungsreihen. Entsprechend waren sie in den vorangehenden Arbeiten schon vielfach zur Ermittlung der ersten Zusammenhänge benutzt, und es waren die vorläufigen Daten der Fig. 1 für neun Salztypen angegeben worden[2]). Diese Meßwerte waren erzielt worden mit einer Fehlerstreuung

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707, 1931; **68**, 309, 1931; **75**, 145, 1932; ZS. f. Elektrochem. **39**, 506, 1933. — [2]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 163, 1932.

von etwa 5% an mikroskopisch kleinen Prüfobjekten, während bei den bisher üblichen Prüfverfahren große Testobjekte benötigt wurden und die Meßwerte vielfach um mehrere hundert Prozent streuten. Der Fortschritt war möglich geworden durch ein neuartiges Schutzringprinzip: Um die Aufsatzstellen der Halbkugelelektroden auf dem Isolatorplättchen wurde ein heißes, flüssiges Dielektrikum gasfrei eingepreßt und unter hohem Druck erstarren gelassen. Es bildete festanschließende Schutzschalen

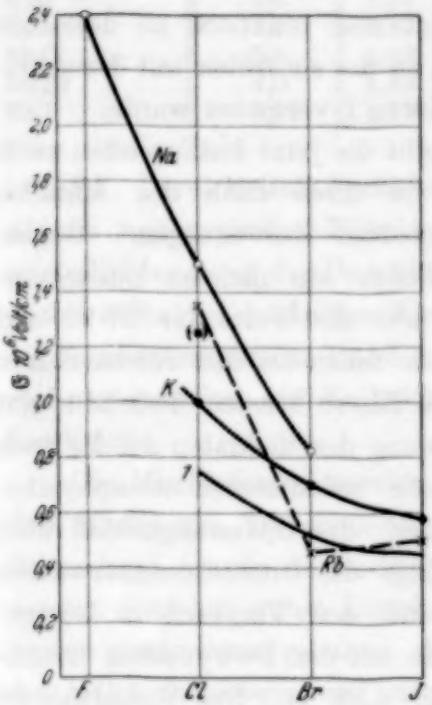


Fig. 1.
Vorläufige Daten der Durchbruchsfeldstärken (1932).

Fig. 2. Schutzringmethode.
Kristall zwischen gewölbten Elektroden im Halter eingespannt und mit Schutzmasse gleicher Dielektrizitätskonstante gasfrei unter hohem Druck vergossen. Um die Auflagestellen der Elektroden entstehen so fest anschließende Schutzringe. Im Bilde ist von dem oberen ein Stückchen entfernt.

(Fig. 2), die den Randdurchschlag verhinderten und das Feld homogenisierten. Dies Verfahren ist auch bei den neuen Meßreihen verwendet worden. Um einem Einwand, daß die Gesetzmäßigkeiten durch das Einbettungsmedium vorgetäuscht sein könnten, zu begegnen und die dielektrischen Eigenschaften des Schutzringes dem Kristall voll angleichen zu können, wurden verschiedene Stoffe näher studiert. Es gelang, brauchbare Schutzmassen mit Dielektrizitätskonstanten von $\varepsilon = 2$ bis etwa $\varepsilon = 20$ herzustellen und mit ihnen die alten Werte zu bestätigen.

Die Messungen wurden dann in drei Richtungen erweitert. Durch ein Heißbearbeitungsverfahren mit anschließender Messung in ganz trockener Gasatmosphäre gelang es, die Durchbruchsfeldstärken der sehr hygroskopischen Salze KF und NaJ festzulegen. Durch gutes Angleichen des Schutzringes ließ sich die sehr hohe Festigkeit des LiF messen. Durch Verwendung sehr reiner Ausgangsmaterialien endlich ließen sich einwandfreie Einkristalle von RbCl, RbBr und RbJ gewinnen[1]). Damit ließ sich die wahre Kurve der Rubidiumsalze ermitteln, die an Stelle der früheren Zackenkurve der „chemisch reinen" Salze von de Haen einen glatten Verlauf zeigt und praktisch an derselben Stelle liegt, an der sie früher mit der extrapolierten Kurve 1 vermutet wurde.

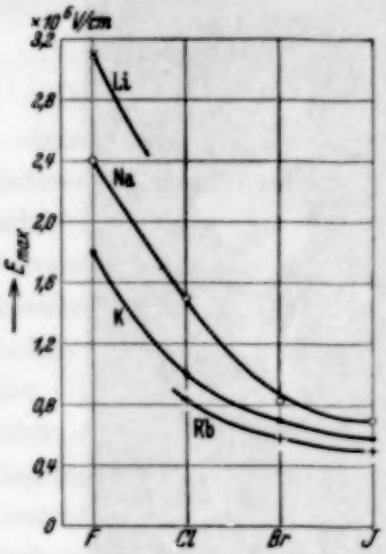


Fig. 3. Die Durchbruchsfeldstärken der reinen Alkalihalogenide.

Fig. 3 gibt die jetzt festliegenden zwölf Meßpunkte in ihren nach den Metallen zusammengefaßten Kurvenzügen. Gegenüber den Daten aus meinem Bunsenvortrag[2]) sind nur die Werte für RbBr und RbJ neu; sie fallen an den reinen Salzen völlig in die Kurve hinein. Tabelle 1 gibt die Umrechnung der Meßdaten auf die nach meiner Theorie bedeutsamen atomphysikalischen Größen: den Spannungsabfall über die Seitenlänge des Gitterelementarwürfels ($e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w$) und den Vergleich in energetischem Maße mit der Debyeschen Grenzfrequenz bzw. der Reststrahlfrequenz ($e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w / h \cdot \nu$). Das Verhältnis ist näherungsweise konstant, wie man es erwarten sollte, und etwa 3, was theoretisch vernünftig scheint[3]). Nur LiF fällt vorerst heraus.

Aus den Messungen folgt die einfache Regel, wie die Spalten 3 und 4 der Tabelle zeigen: *Vertauscht man in einem Kristallgitter vom Steinsalztyp ein Anion oder Kation gegen ein anderes kleineren Ionenradius' und entsprechend kleinerer Polarisierbarkeit, so erhöht sich die elektrische Festigkeit.* Die Vertauschungsoperation vertieft die Potentialmulden des Gitters, entsprechend ist das Resultat vom Elektronenstandpunkt aus zu erwarten.

[1]) Das RbCl wurde gütigst von Herrn Direktor Dr. Kaselitz von der Deutschen Kaliforschungsanstalt zur Verfügung gestellt, das RbBr und RbJ von den Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall. Beiden Stellen möchte ich noch einmal für ihr Entgegenkommen herzlichst danken. — [2]) A. v. Hippel, ZS. f. Elektrochem. **39**, 506, 1933. — [3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 168, 1932.

Tabelle 1.

Kristall	$e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w$ in 10^{-2} Volt	Ionenradien [1] Kation	Ionenradien [1] Anion	Refraktion [2] $R_K + R_A$	Reststrahl $h\nu$ [3] in 10^{-2} Volt	$e \cdot \mathfrak{E} \cdot a_w / h\nu$
Li F	12,5	0,78	1,33	2,7	7,2	1,8
Na F	11,1	0,98	1,33	3,0	3,3	3,4
Na Cl	8,5	0,98	1,81	9,5	2,4	3,5
Na Br	4,9	0,98	1,96	13,1	1,8	2,7
Na J	4,5	0,98	2,20	19,7	1,6	2,8
K F	9,6	1,33	1,33	4,7	3,0	3,2
K Cl	6,5	1,33	1,81	11,2	1,9	3,3
K Br	4,6	1,33	1,96	14,9	1,5	3,1
K J	4,1	1,33	2,20	21,5	1,3	3,1
Rb Cl	5,4	1,49	1,81	12,6	1,7	3,2
Rb Br	4,0	1,49	1,96	16,3	1,15	3,45
Rb J	3,65	1,49	2,20	22,8	1,05	3,5

§ 2. Die elektrische Festigkeit in Mischkristallreihen der Alkalihalogenide. Als die zwei typischen Fälle sind zu untersuchen: Der Einfluß der Mischkristallbildung auf die Durchbruchsfeldstärke bei gleichem Anion oder bei gleichem Kation der beiden Komponenten. Die Mischkristallreihen müssen bei Zimmertemperatur stabil sein; durch diese Forderung wird die Untersuchung praktisch auf die beiden Mischreihen KCl—RbCl und KCl—KBr beschränkt.

Die Mischkristalle wurden, wie früher die reinen Komponenten, nach dem Kyropoulos-Verfahren als Einkristalle aus der Schmelze gezogen. Das Schmelzgut wurde durchmischt in der gewünschten Konzentration angesetzt oder zur guten Durchmischung längere Zeit vor Kristallisationsbeginn geschmolzen gehalten. Dann wurde der Kristall aus etwa ein Viertel des Materials gezogen und etwa 12 Stunden dicht unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Die Mischkristalle waren auch in kaltem Zustand völlig klar, ihre Spaltbarkeit ausgezeichnet, ihre Härte größer als die der reinen Kristalle. Andererseits sprangen sie besonders leicht, vor allem KCl—KBr, was auf Verspannung des Gitters durch die verschiedenen Ionenradien schließen läßt.

Die Kontrolle, ob das Mischungsverhältnis im Kristall der Konzentration der Schmelze entsprach, erfolgte durch Messung des Brechungsindex n der Versuchskristalle und Berechnung der Molekularrefraktion $P = \frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{M}{d}$. Da die Dichten d der Mischkristalle sich additiv aus

[1] Ionenradien nach Goldschmidt. — [2] Nach van Arkel-de Boer, Chemische Bindung, S. 91. Leipzig 1931. — [3] Nach Landolt-Börnstein u. O. Reinkober u. M. Bluth, Ann. d. Phys. **6**, 785, 1930.

den Komponenten berechnen, wie aus dem Auftreten mittlerer Gitterkonstanten nach Messungen von Vegard folgt, sind auch die Molekularrefraktionen bzw. die Größen $(n^2-1)/(n^2+2)$ additiv aus den jeweiligen Molekülzahlen beider Grundsubstanzen in der Schmelze zu bestimmen.

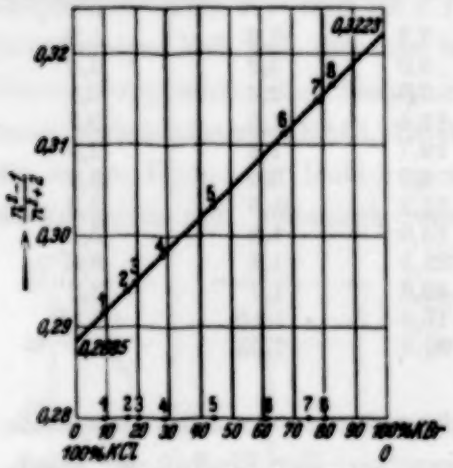


Fig. 4.
Kontrolle des Mischungsverhältnisses an der Molekularrefraktion.

Man trägt entsprechend auf: $(n^2-1)/(n^2+2)$ als Ordinate, die Molprozente als Abszisse. Die geradlinige Verbindung der Ordinatenwerte für die reinen Ausgangssubstanzen liefert alle Zwischenwerte. Der Vergleich zwischen diesen Sollwerten der Schmelze und den Meßwerten am Versuchskristall zeigt sofort, welche Konzentrationsverschiebung der Kristall gegenüber der Schmelze erfahren hat. Fig. 4 gibt die Resultate für die ungünstigere Mischkristallreihe KCl—KBr. Die Brechungsindizes der Kristalle sind unter dem Mikroskop nach der Methode der Beckesschen Lichtlinie gemessen und die Meßpunkte als die Ordinatenwerte 1 bis 8 durchnumeriert. Ihnen entsprechen die Abszissenwerte 1 bis 8 der Ausgangsschmelzen. Die Konzentrationsverschiebungen sind danach äußerst gering; sie werden im folgenden berücksichtigt.

Fig. 5 und 6 geben die Durchbruchsfeldstärken in den Mischkristallreihen KCl—RbCl und KCl—KBr. Es zeigt sich: *Ersetzt man Anionen oder Kationen des reinen Ausgangsmaterials durch ins Gitter passende Fremdionen, so steigt die elektrische Festigkeit. Mit Vergrößerung der Zusätze wird die Festigkeitszunahme prozentual geringer, die Durchbruchsfeldstärke geht über ein Maximum.* In der Reihe KCl—KBr liegen außerdem noch Sonderverhältnisse vor. Bis etwa 17 Mol-% Zusatz steigt die Kurve von rechts und links regulär, um dann plötzlich gegen den Wert des KCl abzufallen. Offenbar erträgt das Kristallgitter nur einen bestimmten Prozentsatz der Partnersubstanz in statistischer Verteilung. Geht man über ihn hinaus, so wird der Zusatz in einer anderen, weniger störenden Form eingebaut. An der Gitterkonstante des Kristalls ist dieser Umbau weder nach Fig. 4, noch nach Röntgenaufnahmen merkbar.

§ 3. Der Einfluß von Fremdzusätzen auf die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide. Zur Erweiterung und Sicherung der Mischkristallversuche wurde allgemeiner der Einfluß studiert, den Fremdzusätze auf die elektrische

Festigkeit der Alkalihalogenide ausüben. Es wurden Zusätze von $CdCl_2$, LiF, CuCl zu NaCl sowie TlCl zu KCl probiert. Leider erträgt das Kristall-

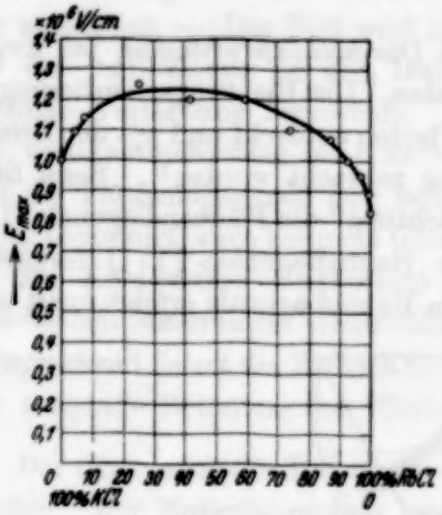


Fig. 5.
Die Durchbruchsfeldstärke in der Mischkristallreihe KCl—RbCl.

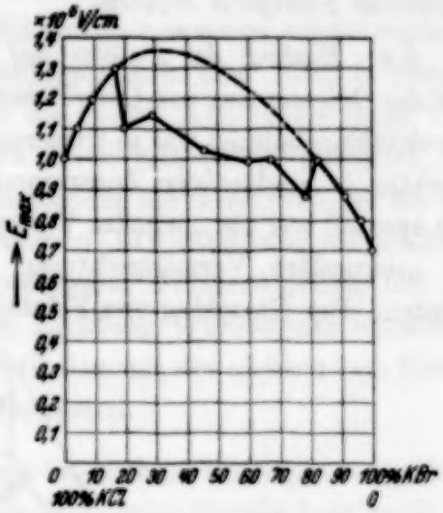


Fig. 6.
Die Durchbruchsfeldstärke in der Mischkristallreihe KCl—KBr.

gitter nur sehr geringe Mengen dieser Zusätze, ohne daß Entmischung eintritt und die Spaltbarkeit des Kristalls verlorengeht. Jedoch ließ sich übereinstimmend feststellen: *Soweit kleine Zusätze im Kristallgitter bleiben, erhöhen sie die elektrische Festigkeit; Entmischung führt zu der Durchbruchsfeldstärke des Grundmaterials zurück oder noch zu weitergehender Erniedrigung.*

Mit AgCl-Zusätzen zu NaCl gelang es, noch einmal eine längere Meßreihe aufzubauen. Bis 15% AgCl wurden im NaCl-Gitter gut ertragen. *Fig. 7 zeigt das bemerkenswerte Resultat, daß solche* AgCl-*Zusätze die elektrische Festigkeit des* NaCl *bis auf das Doppelte, also bis etwa auf den Wert des* LiF, *erhöhen!* Das Ag-Ion, wie überhaupt die Ionen der Nebenreihen des periodischen Systems, muß mit seiner hohen Ionisierungsspannung besonders deformierend auf das Gitter wirken.

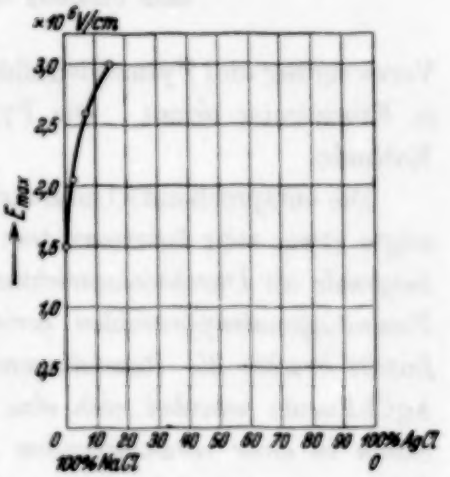


Fig. 7.
Sehr starke Steigerung der elektrischen Festigkeit des NaCl durch AgCl-Zusatz.

Die Beobachtungen führen zu folgendem *Leitsatz für die elektrische Verbesserung eines Kristallisolators: Man verspanne das Kristallgitter durch*

einen Fremdzusatz, der gerade noch Mischkristalle mit dem Grundmaterial bilden kann, bis an die Grenze der Entmischung. Dann wird man die maximale elektrische Festigkeit erzielen.

§ 4. Einfluß der Zusätze auf die Durchschlagsrichtungen im Kristall und die Orientierung von Oberflächenfunken. Die Richtungsorientierung der Durchschlagsbahnen war in früheren Arbeiten entdeckt und mit der Kristallstruktur in eindeutigen Zusammenhang gebracht worden[1]). Beim Steinsalz speziell war als „primäre Vorzugsrichtung" die Flächendiagonale [110], als „sekundäre Vorzugsrichtung" die Raumdiagonale [111] festgestellt worden. Der Umschlag von Flächen- in Raumdiagonale erfolgt meist unter

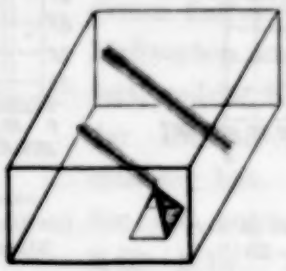


Fig. 8.
Durchschlag durch Steinsalz, schematisch.
Elektroden auf den beiden gegenüberliegenden Würfelflächen.
Durchschlagsrichtung zuerst Flächendiagonale [110] unter 45°,
dann Umschlag in [111] und Pyramidenbildung.

Verzweigung und Pyramidenbildung, wie es Fig. 8 noch einmal schematisch in Erinnerung bringt. Die Pyramide steht mit der Basisfläche auf der Kathode.

Die entsprechende Untersuchung an der Mischkristallreihe NaCl—AgCl zeigte etwas sehr Interessantes: *Schon* 3% AgCl-*Zusatz ließen die Flächendiagonale als Durchschlagsrichtung völlig dominieren, wenn auch noch einige Raumdiagonalenpyramiden geringer Höhe vorkamen. Der* 7%*ige* AgCl-*Zusatz brachte die Raumdiagonalen völlig zum Verschwinden, der* 15%*ige* AgCl-*Zusatz nebenbei noch eine andere Erscheinung zu voller Entwicklung. Schon in einer vorausgehenden Arbeit war nachgewiesen worden*[2]), *daß die Richtungsgesetze nicht nur für die Durchschlagsbahnen gelten, sondern auch Gleitfunken an Steinsalzoberflächen nur in Richtung der Flächendiagonale ziehen, wenn man sie anpreßt. Jetzt bei* 15%*igem* AgCl-*Zusatz liefen die Oberflächenfunken überhaupt nur in Richtung der Flächendiagonale, ebenso jede Durchschlagsbahn, die aus der Tiefe kommend die Oberfläche durchstieß, ohne jede Zwangsmaßnahme.* Diese Beobachtungen ergänzen die Resultate

[1]) A. v. Hippel, l. c. — [2]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 169, 1932.

der Fig. 7 sehr gut. Der AgCl-Zusatz vertieft die Potentialstruktur des Gitters und die Unterschiede zwischen den Bahnrichtungen. So macht er die Raumdiagonale und Würfelkante in steigendem Maße als Elektronenweg unmöglich. — Das Bild wird im Mikroskop besonders schön dadurch, daß der AgCl-Zusatz in den Durchschlagsbahnen eine rostgelb-braune, intensive Verfärbung hervorruft. Für die Reihe KCl—KBr zeigt sich: Der Vertikaldurchschlag im KBr[1]) wird durch KCl-Zusatz geändert. Es tritt die Flächendiagonale auf; beim Maximum der Festigkeit ist sie eindeutig bevorzugt, auch kommen Gleitfunken in [110]-Richtung vor, während bei den KBr-reichen Mischungen unorientierte Funkenbüschel, bei den KCl-reichen Mischungen Gleitfunken in Richtung Würfelkante entstehen. Entsprechend liefert die Reihe KCl—RbCl eine mit der elektrischen Festigkeit steigende Betonung der Flächendiagonalen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist noch in Göttingen ausgeführt worden. Der Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft habe ich für zur Verfügung gestellte Apparate bestens zu danken.

Istanbul, Institut für Elektrizität der Universität, 5. Februar 1934.

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **75**, 166, 1932.

Über die Temperaturabhängigkeit der Selensperrschichtphotozelle.

Von **Albrecht Mittmann** in Breslau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1934.)

Es wird experimentell der negative Temperaturkoeffizient des Sperrschichtphotoeffektes durch die Selensperrschichtphotozelle nachgewiesen.

Bisher ist die Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffekts nur an Kupferoxydulzellen genauer untersucht worden. Teichmann[1]) führte die Messungen in einem Intervall von $+20^0$ bis -105^0 C aus, Bulian[2]) dagegen von $+10^0$ bis $+90^0$ C. Teichmann fand für die Kupferoxydulzelle bei abnehmender Temperatur eine Steigerung der Elektronenausbeute, also einen negativen Temperaturkoeffizienten. Die hier vorliegende Arbeit soll zeigen, daß auch die Selensperrschichtphotozelle den negativen Temperaturkoeffizienten des Sperrschichtphotoeffekts bestätigt.

Die Temperaturmessungen wurden in einem Gebiet von -174^0 bis $+85^0$ C durchgeführt. Für die Messung des Photostroms, der Leerlaufspannung und der Stoppspannung[3]) im Vakuum wurde ein für diesen Zweck besonders angefertigtes zylindrisches Vakuumgefäß von 5 cm Durchmesser benutzt, das durch ein Piceinfenster abgedichtet werden konnte. An dem Rande des Abdichtungsdeckels waren Durchführungen für die Meßklemmen und ein Thermoelement angebracht. Dieses Vakuumgefäß enthielt die Sperrschichtphotozelle. Als Thermostat diente ein oben offenes Dewar-Gefäß, in welchem das Vakuumgefäß hing. Der Thermostat wurde zwecks Vermeidung äußerer Störungen von einem innen mit schwarzem Papier ausgeklebten Pappkasten umgeben. Es waren drei Öffnungen im Kasten vorgesehen, eine für den Strahlengang und zwei zur Kontrolle der Zelle und des Piceinfensters.

Die Versuchsanordnung ist an der schematischen Skizze Fig. 1 zu erkennen. Leerlaufspannung und Stoppspannung wurden durch die Kom-

---

[1]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **65**, 709, 1930. — [2]) W. Bulian, Phys. ZS. **34**, 745, 1933. — [3]) O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

pensationsmethode bestimmt. In dem Temperaturgebiet von — 174° bis 0° C wurden die Messungen bei $p = 2$ mm Hg ausgeführt. Dieser Druck genügte, um ein Beschlagen der Photozelle zu verhindern. Die Größe des Druckes ist unwesentlich, da der Photoeffekt von ihm unabhängig ist. Die Kühlung erfolgte durch Wärmeleitung. Bei tiefen Temperaturen wurde die Zelle auf einen Metallklotz montiert; von Temperaturen an, die über 0° C betrugen, lag sie in destilliertem Wasser. Experimente bewiesen,

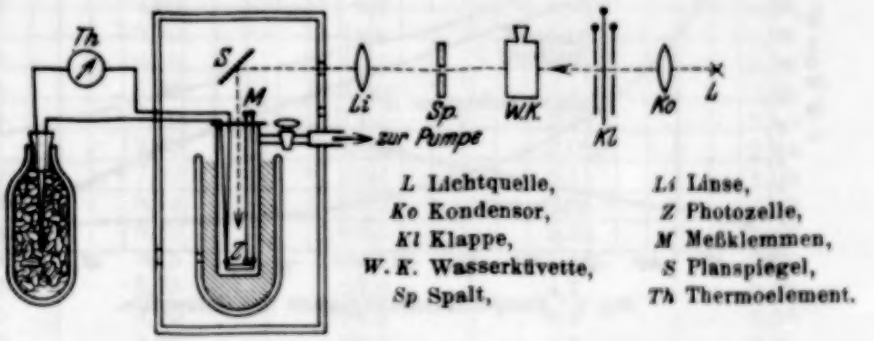


Fig. 1. Optische Anordnung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit.

daß die konstante Temperatureinstellung in destilliertem Wasser früher erfolgte als in Luft. Zu achten ist hierbei auf eine sehr gute Isolation der Zuführungsdrähte. Als Kühlflüssigkeit diente flüssige Luft, die das Glasgefäß umgab. Bei Messungen zwischen — 174° und 0° C mußte die Erwärmungskurve der Zelle — nach dem Verdampfen der flüssigen Luft — aufgenommen werden. Der Temperaturbereich von — 20° bis 0° C konnte auch noch mittels einer Kältemischung (Eis—Salz) untersucht werden. Bis Zimmertemperatur wurde die Erwärmung der Mischung benutzt. Umgekehrt diente für den weiteren Temperaturbereich die Abkühlung von siedendem Wasser. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Silber-Konstantan-Thermoelement gemessen. Die erste Lötstelle war auf die Zelle aufgelötet, die zweite befand sich in einer Eis—Wasser-Mischung, welche durch ein empfindliches Thermometer kontrolliert werden konnte. Die Temperaturschwankung der Eis—Wasser-Mischung betrug maximal $\pm$ 0,005° C.

Meßergebnisse: Die Meßergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Man sieht daraus, daß der Photostrom der Selenzelle ein anderes Verhalten zeigt als derjenige der Kupferoxydulzelle. Sein Verlauf von — 174° bis + 75° C ähnelt — der Form nach — der spektralen Empfindlichkeitskurve. Das Maximum liegt ungefähr bei — 20° C. Von da ab nimmt der Photostrom sowohl nach höheren als auch nach tieferen Temperaturen hin ab. Der

Verlauf der Kurve ist von -75^0 bis -174^0 C geradlinig. Die Leerlaufspannung nimmt in dem gesamten untersuchten Temperaturgebiet mit wachsender Temperatur ab. Wie man aus der Kurve leicht entnehmen kann, erfolgt die Abnahme fast linear mit der Temperatur. Das gleiche

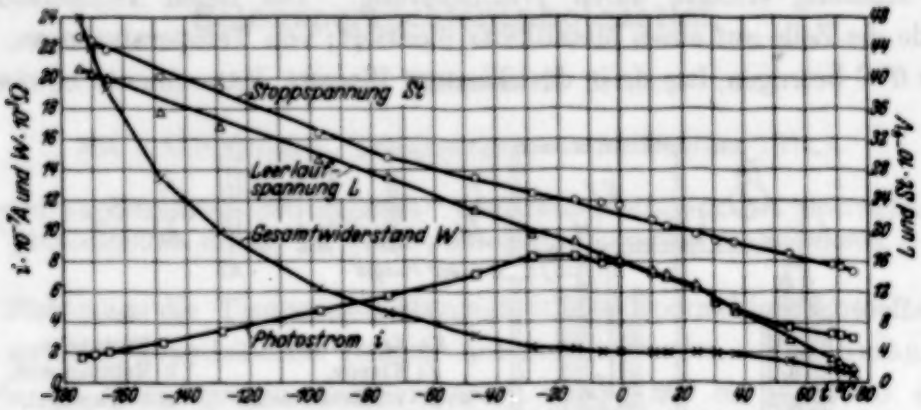


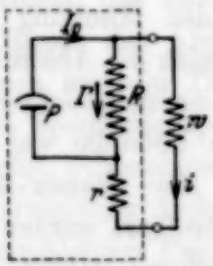
Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Selenzelle.

gilt für die Stoppspannung. Das Verhalten des Photostroms soll an dem „Ersatzschema" von Körösy und Selenyi[1]) gedeutet werden (Fig. 3).

Es gilt die einfache Beziehung

$$I_0 = I' + i.$$

Der äußere Strom i wächst mit sinkender Temperatur bis -20^0 C an. I_0 bleibt bei konstanter Lichtintensität konstant, da als Strom des äußeren Effektes I_0 unabhängig von der Temperatur ist. Daraus folgt eine Ver-



P Vakuumphotozelle,
R Sperrwiderstand (die Pfeilrichtung gibt die Flußrichtung an),
r Bahnwiderstand,
J_0 Photostrom des äußeren Photoeffekts,
J' Strom, der durch den Flußwiderstand fließt (Rückstrom),
i äußerer Strom,
w äußerer Widerstand.

Fig. 3. Ersatzschema. Die Zeichnung innerhalb der Strichelung bedeutet die Sperrschichtphotozelle.

minderung von I', d. h. der Sperrwiderstand wächst an. $R = R(T)$. Der Bahnwiderstand r (Selen) wird ebenfalls bei Temperatursenkung größer. $r = r(T)$. Die Temperatursenkung hat also eine Erhöhung des Sperr-

[1]) F. v. Körösy u. P. Selenyi, Ann. d. Phys. **13**, 703, 1932.

Tabelle 1.

i = Photostrom; L = Leerlaufspannung; W = Gesamtwiderstand der Zelle; St = Stoppspannung; t = Temperaturgrad.

t^0 C	$i \cdot 10^{-7}$ Amp.	$L \cdot 10^{-4}$ Volt	$W \cdot 10^3$ Ω	$St \cdot 10^{-3}$ Volt
75,0	2,96	1,6	0,54	1,45
70,6	3,18	2,5	0,786	1,52
68,3	3,22	2,9	0,902	1,56
54,5	3,70	5,6	1,51	1,70
37,2	4,99	9,7	1,94	1,84
30,5	5,30	10,3	1,95	1,85
24,0	6,15	12,2	1,98	1,93
14,8	6,95	14,0	2,01	2,05
10,5	7,20	14,5	2,02	2,15
0	7,95	16,1	2,025	2,34
— 6,0	7,82	16,4	2,1	2,39
— 15,2	8,24	18,2	2,15	2,40
— 28,5	8,29	19,3	2,34	2,48
— 46,5	7,15	22,5	3,15	2,70
— 75,0	5,73	27,0	4,7	2,95
— 97,5	4,70	29,2	6,2	3,25
— 129,0	3,39	33,5	9,9	3,9
— 148,0	2,65	35,7	13,5	4,02
— 165,5	2,05	39,8	19,4	4,38
— 170	1,84	40,5	22,0	4,50
— 174	1,72	41,2	24,0	4,54

Tabelle 2.

Selenzelle				Kupferoxydulzelle			
Hin		Zurück		Hin		Zurück	
t^0 C	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	t^0 C	$i \cdot 10^{-3}$ Amp.	t^0 C	$i \cdot 10^{-4}$ Amp.	t^0 C	$i \cdot 10^{-4}$ Amp.
— 19,5	1,14	66,3	0,71	— 17	1,41	76,4	0,49
— 10,5	1,131	38,1	0,89	— 7,9	1,305	61,2	0,621
4,7	1,103	24,0	0,995	3,8	1,19	48,5	0,743
17,2	1,055	9,9	1,07	31,2	0,91	32,3	0,895
23,5	1,02	— 4,5	1,11	51,3	0,722	10,5	1,13
49,5	0,85	— 14,6	1,14	73,3	0,52	4,8	1,18
74,0	0,705			82,1	0,45		
86,2	0,66						

schicht- und des Bahnwiderstandes zur Folge. Die Erhöhung des Sperrwiderstandes bedingt ein Anwachsen, die Erhöhung des Bahnwiderstandes eine Verminderung des äußeren Stromes. $i = f(R, r)$. Die Leerlaufspannung wird bei Temperaturabnahme gleichfalls erhöht, da durch das wachsende R der Spannungsabfall größer wird. Bei — 20° C hat i seinen maximalen Wert erreicht. (Ist hier $R = r + w$, also $I' = i$?). Von — 20° C ab fängt der äußere Strom an zu fallen. Dies kann man auf zweierlei Weise

deuten. Entweder wird mit sinkender Temperatur der Sperrwiderstand kleiner oder der Bahnwiderstand wächst bedeutend stärker an als der Sperrwiderstand. Durch das kontinuierliche Anwachsen der Leerlaufspannung ist bewiesen, daß der Sperrwiderstand mit sinkender Temperatur größer wird. Es kann also nur der zweite Fall zutreffen.

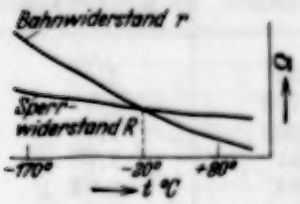


Fig. 4. Sperr- und Bahnwiderstand als Funktion der Temperatur.

Die schematische Darstellung (Fig. 4) läßt erkennen, daß bei sinkender Temperatur — von — 20° C ab — dennoch eine Steigerung der Elektronenausbeute statthat (da die Beziehung gilt: je größer der Sperrschichtwiderstand, desto größer der Sperrschichtphotoeffekt). Es tritt nur nicht beim „meßbaren" Photostrom in Erscheinung, da der äußere Stromkreis durch den sehr stark wachsenden Bahnwiderstand einen enorm hohen Widerstand erhält, welcher mehr und mehr die Elektronen zwingt, durch den Flußwiderstand zurückzufließen. Also wird der negative Temperaturkoeffizient des Sperrschichtphotoeffekts auch durch die Selenzelle bestätigt.

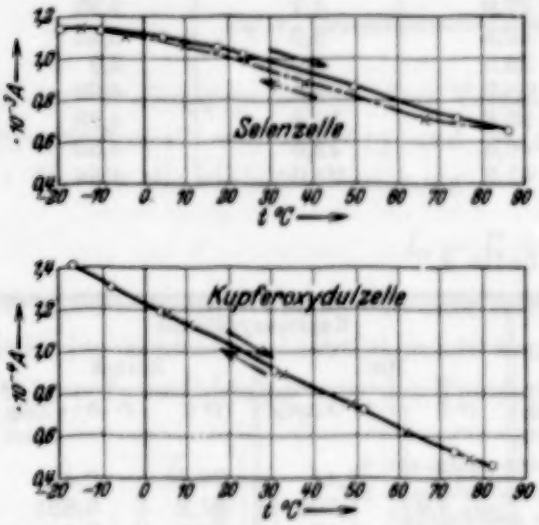


Fig. 5. Verlauf des Photostroms der beiden Zellen bei ihrer Erwärmung bzw. Abkühlung.

Die Stoppspannung wächst mit sinkender Temperatur, da der innere Photoeffekt[1]) abnimmt, der Sperrschichteffekt dagegen anwächst. Also muß die Stoppspannung, d. h. die Kompensation von „innerem" Photostrom und Sperrschichtstrom, sich nach höheren Werten verschieben. Die Ursache liegt im Ansteigen des Sperr- und Bahnwiderstandes begründet.

Am Schluß dieser Arbeit sei noch auf eine Eigentümlichkeit des Selens hingewiesen, die für dieses Element charakteristisch zu sein scheint. Die Temperaturabhängigkeit der Selenzelle wurde von — 20° bis + 86° C und anschließend in umgekehrter Richtung gemessen. Es zeigte sich, daß die ursprünglichen Meßwerte nicht mehr ganz erreicht wurden. Jedoch kamen

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin 1928.

die Werte in der Nähe des Maximums wieder zu völliger Deckung miteinander (Fig. 5). Der Befund läßt wohl auf eine Ermüdungserscheinung des Selens schließen. Welcher Art diese ist, soll hier nicht näher behandelt werden. Entsprechende Messungen an einer Kupferoxydulzelle zeigten diese Eigenart nicht.

Herrn Prof. Dr. E. Waetzmann, dem Direktor des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule Breslau, danke ich an dieser Stelle für die Bereitstellung der Institutsmittel, Herrn Dr. H. Murmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Breslau, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1934.

(Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums in Potsdam.)

Zählrohrinvarianten.

Von **L. Jánossy** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1934.)

Die in der Vertikal- und Horizontallage von Geiger-Müller-Zählrohren gelieferten Stoßzahlen $N(0)$ und $N(90)$ werden als Linearkombinationen von vier, nur von der Höhenstrahlung abhängigen Größen (Zählrohrinvarianten) dargestellt. Aus der Kenntnis der numerischen Werte der Invarianten lassen sich Stoßzahlen vorausberechnen; es werden auf diese Weise Schlüsse über Meßgenauigkeit und Nulleffekt gezogen. Dabei werden keine Voraussetzungen über Richtungsverteilung und Absorptionsgesetz der Strahlung gemacht. Dadurch sind die hier angeführten Ergebnisse allgemeiner als die der Tuwimschen Zählrohrtheorie.

Trotz der großen und ständig zunehmenden Verwendung des Geiger-Müller-Zählrohres zu Höhenstrahlungsmessungen gibt es bisher nur die von L. Tuwim in Potsdam ausgearbeitete Zählrohrtheorie[1]). Sie versucht aus zunächst rein formalen Überlegungen, das vom Experiment gelieferte Material auszuwerten. Darüber hinaus muß sie noch einige Voraussetzungen über Absorption und Richtungsverteilung der Höhenstrahlung machen, nämlich daß die Strahlung im wesentlichen nach dem exponentiellen Absorptionsgesetz absorbiert werde, und daß die ungleichförmige Richtungsverteilung bedingt sei allein durch exponentielle Absorption der Atmosphäre. Daneben ist sie wegen des erforderlichen großen mathematischen Apparats (Zählrohrfunktionen usw.) etwas umständlich zu handhaben.

In folgender Arbeit soll nun gezeigt werden, wie mit einem Minimum an Voraussetzungen durch ganz einfache Rechnung Zählrohrmessungen ausgewertet werden können.

I.

In der Richtung $\mathfrak{s}$ sei die Intensität $J(\mathfrak{s})$ der Höhenstrahlung definiert als die Zahl der Höhenstrahlen, die in der Zeiteinheit aus einem elementaren in sich parallelen Strahlenbündel $(\mathfrak{s}, 1)$ mit der mittleren Richtung $\mathfrak{s}$ und dem Öffnungswinkel $\omega = 1$ auf die zu $\mathfrak{s}$ senkrechte Flächeneinheit einfallen. Ihre Zahl auf das ebene Flächenstück f mit der Flächennormalen $\mathfrak{n}$

[1]) Leo Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360 und 830, Nr. 5, 19 und 33; Journ. de phys. et le Radium (7) **3**, 614, 1932; (7) **4**, 138, 1933; W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895, 1932; Nature **129**, 471, 1932; Berl. Ber. 1932, S. 39.

ist dann proportional der bestrahlten Fläche, dem Öffnungswinkel $d\omega$ des Bündels und dem cos des Winkels zwischen Flächennormale und Strahlenrichtung

$$dN = J(\mathfrak{s}) \cdot f \,|\cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{n})| \cdot d\omega.$$

Das elementare Strahlenbündel $(\mathfrak{s}, d\omega)$ erzeugt im zylindrischen Zählrohr die Stoßzahl

$$dN = J(\mathfrak{s}) \left\{2rl\,|\sin(\mathfrak{a}, \mathfrak{s})| + \pi r^2 |\cos(\mathfrak{a}, \mathfrak{s})|\right\} d\omega, \tag{1}$$

wie man sich aus Fig. 1 überzeugt. ($\mathfrak{a}$ Achsenrichtung, l wirksame Länge, r Radius des Zählrohrs.) Wegen der folgenden Integration ist es bequem, sphärische Polarkoordinaten einzuführen (vgl. Fig. 2). Als Pol wählen

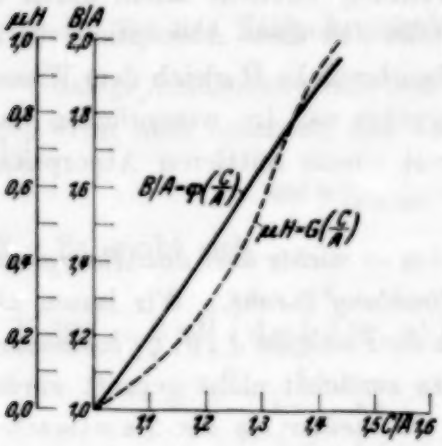


Fig. 1.

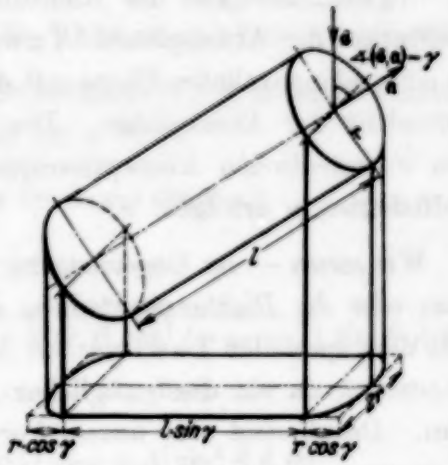


Fig. 2.

wir die Vertikale $\mathfrak{v}$ und zählen das Azimut φ von einer festen Richtung Null in der Horizontalen. Sei $\mathfrak{s}(\vartheta, \varphi)$ der Vektor, der gegen die Vertikale $\mathfrak{v}$ um den Winkel ϑ geneigt ist und dessen Azimut φ beträgt, so besteht zwischen Poldistanz ϑ, Azimut der Zählrohrachse φ_0 und $\measuredangle(\alpha, \mathfrak{s}) = \gamma$ (siehe Fig. 2) die Beziehung

$$\cos\gamma = \cos\alpha\cos\vartheta + \sin\alpha\sin\vartheta\cos(\varphi - \varphi_0). \tag{2}$$

Mit dem Ausdruck für den räumlichen Winkel in Polarkoordinaten

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta \tag{3}$$

erhält Gleichung (1) die Form

$$dN = J(\vartheta, \varphi) \left\{2rl\,|\sin\gamma| + \pi r^2 |\cos\gamma|\right\} \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta. \tag{4}$$

Dabei ist statt $J(\mathfrak{s}(\vartheta, \varphi))$ kürzer $J(\vartheta, \varphi)$ gesetzt. Die gesamte Stoßzahl N erhält man durch Integration über die obere Halbkugel. γ ist nach (2) eine Funktion von α, ϑ und $\varphi - \varphi_0$. Die rechte Seite von (4) ist daher abhängig von ϑ, φ einerseits und r, l, α und φ_0 andererseits. Bei der Integration nach ϑ und φ (zwischen festen Grenzen) entsteht ein Ausdruck, der nur mehr von r, l, α und φ_0 abhängt. Es ist also

$$N(\alpha) = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi) \{2 r l |\sin\gamma| + \pi r^2 |\cos\gamma|\} \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \,^{1}). \quad (5)$$

Tuwim[2]) geht von einem ähnlichen Ansatz aus, der aus (5) entsteht, indem man speziell $J(\vartheta, \varphi) = N_0 e^{-\mu H \sec\vartheta}$ setzt. Dieser Ansatz folgt aus der Annahme, die Höhenstrahlung sei im Kosmos isotrop verteilt und die Ungleichmäßigkeit der Richtungsverteilung entstehe allein durch die Absorption der Atmosphäre. Tuwim stellt sich diese Absorption vor als die einer planparallelen Platte mit der Absorberdicke H gleich dem Wasseräquivalent der Atmosphäre. Die Absorption soll im wesentlichen nach dem exponentiellen Absorptionsgesetz mit einem mittleren Absorptionskoeffizienten μ erfolgen.

Wir setzen — im Gegensatz zu Tuwim — *nichts über das Absorptionsgesetz oder die Richtungsverteilung der Strahlung voraus.* Wir lassen also statt dem speziellen Tuwimschen Ansatz *die Funktion $J(\vartheta, \varphi)$ vollkommen unbestimmt*, da ein diesbezüglicher Ansatz zunächst nicht geprüft werden kann. *Damit sind aber unsere Formeln allgemeiner als die Tuwimschen, die in unseren stets als Spezialfall enthalten sind.*

Die Untersuchung des Integrals auf der rechten Seite von (5) in bezug auf seine Abhängigkeit von φ_0 und α liefert die Theorie des vertikalen und azimutalen Zählrohreffektes; dieser ist von Tuwim für den speziellen Fall der *exponentiellen Absorption* ausgearbeitet worden, soll aber ganz allgemein in einer späteren Arbeit ausgeführt werden, in der eine allgemeine Zählrohrtheorie zu entwickeln sein wird. Zunächst betrachten wir obige Integrale nur für festes φ_0 und die speziellen Werte von $\alpha = 0^0$ und $\alpha = 90^0$.

---

[1]) Wollte man alle Abhängigkeiten kennzeichnen, so müßte man $\int \mathrm{d}N = N_{r,l}(\alpha, \varphi_0)$ schreiben. Indessen ist diese Bezeichnung etwas umständlich, so daß, wenn Mißverständnisse ausgeschlossen sind, kürzer $N(\alpha, \varphi_0)$ oder schlechthin $N(\alpha)$ geschrieben wird. Auf diesen Umstand sei besonders hingewiesen, weil die Tuwimsche Schreibweise $N_{u\,H}(\alpha)$ leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte. — [2]) Vgl. Anm. 1, S. 372, oder W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1931, Gleichung (2).

Die Stoßzahl in der Vertikallage $N(0)$ ist nach (5)

$$N(0) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi) \{2 r l \sin\vartheta + r^2 \pi \cos\vartheta\} \sin\vartheta \, d\vartheta,$$

da nach (2) für $\alpha = 0$ $\gamma = \vartheta$ gilt. Die Absolutzeichen werden überflüssig, da im Integrationsintervall der sin und der cos positiv sind. Das obige Integral zerfällt in das „Wand-" und in das „Deckelintegral"

$$N(0) = 2 r l \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi) \sin^2\vartheta \, d\vartheta \right.$$

$$\left. + q \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi) \cdot \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \right\}. \tag{6}$$

Dabei ist für das Zählrohrverhältnis die Abkürzung $r/l = q$ eingeführt.

Analoge Ausdrücke erhält man für die Stoßzahl $N(90)$ in der Horizontallage, wenn man beachtet, daß nach (2) für $\alpha = 90^0$

$$\cos\gamma \,|_{\alpha = 90^0} = \cos(\varphi - \varphi_0) \sin\vartheta$$

gilt. Es ergibt sich

$$N(90) = 2 r l \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi) \left| \sqrt{1 - \sin^2\vartheta \cos^2(\varphi - \varphi_0)} \right| \sin\vartheta \, d\vartheta \right.$$

$$\left. + q \frac{\pi}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2/\pi} J(\vartheta, \varphi) \left| \cos(\varphi - \varphi_0) \right| \sin^2\vartheta \, d\vartheta \right\}. \tag{7}$$

Wir wollen statt den gemessenen Stoßzahlen $N(0)$ und $N(90)$ „reduzierte Stoßzahlen" einführen, indem wir definieren:

$$\left. \begin{aligned} n_0 &= \frac{N(0)}{\pi^2 r l} \quad \text{„Vertikallage"}, \\ n_{90} &= \frac{N(90)}{\pi^2 r l} \quad \text{„Horizontallage"}. \end{aligned} \right\} \tag{8}$$

Die vier bestimmten Integrale auf der rechten Seite von (6) und (7) enthalten nichts mehr von den Zählrohrabmessungen, sie sind also im Bezug auf diese Konstante. *Ihr numerischer Wert hängt nur von der Form der Funktion $J(\vartheta, \varphi)$, d. h. von der Art der Richtungsverteilung ab.* Wie weiter unten ausgeführt werden soll, lassen sich diese vier Größen aus Zählrohrmessungen tatsächlich bestimmen.

Um nun die Unabhängigkeit dieser Größen von den Zählrohren, mit denen sie bestimmt wurden, anzudeuten, wollen wir sie als *Zählrohrinvarianten*[1]) bezeichnen und verstehen darunter die vier Größen

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{2}{\pi^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta,\varphi)\sin^2\vartheta\, d\vartheta, \\ B &= \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta,\varphi)\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta, \\ C &= \frac{2}{\pi^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta,\varphi)\,|\sqrt{1-\sin^2\vartheta\cos^2(\varphi-\varphi_0)}\,|\sin\vartheta\, d\vartheta, \\ D &= \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} |\cos(\varphi-\varphi_0)|\cdot J(\vartheta,\varphi)\sin^2\vartheta\, d\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Für die Anwendung der Zählrohrinvarianten ist der Umstand fundamental, daß die theoretisch zu erwartenden Stoßzahlen für jedes Zählrohr aus den bekannten Werten der Invarianten berechenbar sind. In der Tat folgt aus (6), (7) und (9)

$$\left.\begin{aligned} N(0) &= \pi^2 r l\,(A + qB), \\ N(90) &= \pi^2 r l\,(C + qD). \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Oder bei Verwendung der reduzierten Stoßzahlen nach (8)

$$\left.\begin{aligned} n_0 &= A + qB, \\ n_{90} &= C + qD. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die reduzierten Stoßzahlen n_0 und n_{90} — und damit auch die Stoßzahlen $N(0) = \pi^2 r l n_0$ und $N(90) = \pi^2 r l n_{90}$ — von verschiedenen Zählrohren sind also Linearkombinationen von vier Größen (Zählrohrinvarianten), *die ihrerseits nur von der Richtungsverteilung der Höhenstrahlung* [Funktion $J(\vartheta, \varphi)$] *abhängen.*

Bevor wir auf die experimentelle Bedeutung der Zählrohrinvarianten näher eingehen, wollen wir zwei Spezialfälle betrachten.

Spezialfall 1. Betrachten wir den Fall, daß die Richtungsverteilung vom Azimut nicht abhängt, d. h. wir setzen statt

$$J(\vartheta, \varphi) = J(\vartheta).$$

[1]) Die Invarianten C und D hängen allerdings vom Azimut der Zählrohrachse ab. Bei azimutal ungleichmäßiger Richtungsverteilung erfordert ihre Angabe deshalb die Kenntnis des Azimuts der Zählrohrachse.

Dies ermöglicht in (9) die Integrationen nach φ auszuführen. Die Doppelintegrale gehen dabei in einfache über. Insbesondere ergibt sich aus (9)

$$A = \frac{2}{\pi^2}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi \int_0^{\pi/2} J(\vartheta)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta = \frac{4}{\pi}\int_0^{\pi/2} J(\vartheta)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta,$$

und entsprechend

$$D = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi\,|\cos(\varphi - \varphi_0)| \int_0^{\pi/2} J(\vartheta)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta = \frac{4}{\pi}\int_0^{\pi/2} J(\vartheta)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta,$$

also

$$A = D.$$

Das bedeutet:

Ist die Richtungsverteilung rotationssymmetrisch in bezug auf die Vertikale, so ist die Invariante A gleich der Invarianten D.

Mit einer gewissen Einschränkung gilt auch die Umkehrung dieses Satzes, was für das Experiment von Bedeutung ist. Davon überzeugt man sich durch folgende Überlegung: Wie schon in der Anmerkung zu (9) S. 376 erwähnt, hängt unter der allgemeinen Voraussetzung der azimutal ungleichmäßigen Verteilung D von φ_0 ab, A dagegen nicht. Würde also bei einer speziellen Richtungsverteilung, die aber nicht rotationssymmetrisch ist, *zufällig* $A = D$ erfüllt sein, so müßte sich bei geeigneter Drehung der Zählrohrachse (d. h. bei Änderung von φ_0) D ändern, A aber nicht; nach der Drehung wäre daher $A \neq D$. In den folgenden Überlegungen wollen wir eine derartige Drehung bereits ausgeführt denken und schließen damit die Möglichkeit des zufälligen Bestehens von $A = D$ aus. Es bleibt dann noch der immerhin theoretisch mögliche Fall zu diskutieren, daß $J(\vartheta, \varphi)$ sich mit φ ändert, obwohl $D(\varphi_0) \equiv \text{const}$[1]). Wir wollen diesen praktisch

[1]) D. h. es ist

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi\,|\cos(\varphi - \varphi_0)| \int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta \equiv \text{const}$$

ohne $J(\vartheta, \varphi) \equiv J(\vartheta)$. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\int_0^{\pi/2} J(\vartheta, \varphi)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta = K(\varphi),$$

so erhalten wir die Bedingung

$$\int_0^{2\pi} K(\varphi)\,|\cos(\varphi - \varphi_0) = \text{const}.$$

Obige Gleichung ist eine Integralgleichung erster Art. Es gibt jedenfalls Funktionen $K(\varphi) \not\equiv \text{const}$, die ihr genügen.

unwahrscheinlichen Fall hier nicht näher untersuchen; um aber eine einheitliche Ausdrucksweise zu ermöglichen, bezeichnen wir eine derartige Richtungsverteilung als *im Mittel* vom Azimut unabhängig, falls identisch in φ_0 gilt[1]):

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\,\varphi\,|\cos(\varphi-\varphi_0)|\int_0^{\pi/2} J(\vartheta,\varphi)\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta = \text{const.}$$

Wir fassen also zusammen: Das Verschwinden der Größe $A-D=Q$ ist ein notwendiges und hinreichendes Kriterium dafür, daß die Richtungsverteilung rotationssymmetrisch ist bzw. im Mittel vom Azimut nicht abhängt. Im folgenden wollen wir, wenn wir von einer rotationssymmetrischen Verteilung schlechthin sprechen, immer den letzteren Fall einschließen.

Spezialfall 2. Diskussion der Tuwimschen Voraussetzungen. In einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit soll eine eingehende Diskussion der Tuwimschen Theorie vorgenommen werden. Hier sei davon nur so viel gebracht, wie sich auf Grundlage der Zählrohrinvarianten sagen läßt. Bisher wurde vorausgesetzt, daß die experimentelle Bestätigung der wichtigsten Folgerung der Tuwimschen Theorie, das Gesetz der geraden Linie, zugleich eine Bestätigung ihrer Voraussetzungen sei. Es ist aber ohne eingehende Untersuchung nicht ausgemacht, wie weit dies zutrifft. Hier wird nun gezeigt, daß man mit der Methode der Zählrohrinvarianten ein experimentell prüfbares, notwendiges Kriterium für die Richtigkeit dieser Voraussetzungen aufstellen kann. Dieses Kriterium erweist sich jedoch als unabhängig vom Gesetz der geraden Linie für ein Zählrohr.

Tuwim setzt zunächst voraus, daß die Richtungsverteilung rotationssymmetrisch sei. Nach Spezialfall 1 bedeutet dies, daß jedenfalls die Beziehung $A=D$ bestehen soll. Ist dies tatsächlich für eine bestimmte Versuchsanordnung der Fall, so kann die nähere Untersuchung seiner weiteren Voraussetzungen beginnen. Tuwim drückt die Stoßzahlen von

---

[1]) Diese zunächst willkürlich erscheinende Definition läßt sich durch folgende Überlegung rechtfertigen. Ist die Verteilung „im Mittel" vom Azimut unabhängig, so ändern sich die Stoßzahlen $N(0)$ und $N(90)$ bei einer Drehung der Zählrohranordnung um die Vertikale *definitionsgemäß* nicht. Die Stoßzahlen $N(\alpha)$ in den Lagen zwischen der Vertikal- und Horizontallage sind aber nach dem experimentell bestätigten Gesetz der geraden Linie abhängig von $N(0)$ und $N(90)$; es ist nämlich (vgl. W. Kolhörster, Berl. Ber. 1932, S. 39):

$$N(\alpha) = N(0) + \sin^2\alpha\,[N(90) - N(0)].$$

Ändert sich also weder $N(0)$ noch $N(90)$, so kann sich auch die Stoßzahl $N(\alpha)$ für *beliebiges* α bei einer Drehung um die Vertikale nicht ändern. Die Strahlung verhält sich also für das Zählrohr so, als sei sie rotationssymmetrisch.

Zählrohren durch die sogenannten Wand- $\{f_1(\ )\}$ und Deckelfunktionen $\{f_2(\ )\}$ aus:

$$N(0) = N_0 r l \{f_1(\mu H, 0) + q f_2(\mu H, 0)\},$$
$$N(90) = N_0 r l \{f_1(\mu H, 90^0) + q f_2(\mu H, 90^0)\}^1).$$

(Dabei bedeutet: N_0 eine für die Strahlung charakteristische Konstante, H das Wasseräquivalent der Atmosphäre und μ den mittleren Absorptionskoeffizienten der Strahlung.) Der Vergleich läßt sofort erkennen, daß (10) in die obigen Gleichungen übergeht, wenn man für die Invarianten die speziellen Ausdrücke:

$$A = D = f_1(\mu H, 0) = f_2(\mu H, 90^0),$$
$$B = f_2(\mu H, 0),$$
$$C = f_1(\mu H, 90)$$

($f_1(\mu H, 0) \equiv f_2(\mu H, 90)$ besteht für alle $\mu H > 0$ nach der Definition dieser Funktionen[1])) einsetzt. Da in den obigen Gleichungen die drei Größen $A = D$, B und C als Funktionen von nur zwei Größen, nämlich N_0 und μH ausgedrückt sind, muß zwischen den ersteren eine Beziehung bestehen. Dividieren wir die zweite und dritte unserer Gleichungen durch die erste, so fällt N_0 heraus und wir bekommen *zwei* transzendente Gleichungen zur Bestimmung der *einen* Größe μH. Diese Gleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{f_2(\mu H, 0)}{f_1(\mu H, 0)}, \\ \frac{C}{A} &= \frac{f_1(\mu H, 90)}{f_1(\mu H, 0)}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

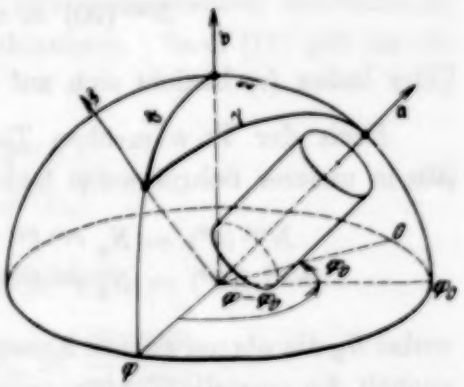


Fig. 3.

Obige Gleichungen lassen sich — etwa graphisch vgl. Fig. 3 und S. 378 — nach μH auflösen. Man kann nämlich die rechten Seiten als bekannt voraussetzen, weil die Invarianten sich nach II, a), S. 381 numerisch bestimmen lassen. Man erhält dadurch auf zwei voneinander unabhängigen Wegen das μH. Diese beiden Werte müssen innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, falls die Tuwimschen Voraussetzungen unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen zutrafen.

---

[1]) Siehe z. B. W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895, 1932.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß man aus dem bekannten Wert für μH umgekehrt das N_0 bestimmen kann. So ist z. B. die Bestimmung der physikalisch bedeutungsvollen Größe N_0 auf etwas andere Weise von Kolhörster und Tuwim[1]) ausgeführt und zur Bestimmung der *spezifischen Ionisation* und der *spezifischen Koinzidenzfähigkeit* der Höhenstrahlung verwendet worden. Allerdings wurde bei den erwähnten Arbeiten das Zutreffen der Tuwimschen Theorie vorausgesetzt und nicht, wie hier, erst untersucht.

Näheres über die numerische Durchführung der hier skizzierten Rechnungen siehe II, e) und Fig. 3.

II.

Die praktische Bedeutung der Theorie der Zählrohrinvarianten liegt vor allem darin, daß durch sie der Vergleich von Messungen mit verschieden dimensionierten Zählrohren ohne den Weg über N_0 ermöglicht wird.

Nach Abschnitt I (S. 376) sind die Stoßzahlen von verschiedenen Zählrohren, falls sie unter denselben Versuchsbedingungen gemessen worden sind, Linearkombinationen von vier voneinander unabhängigen Größen (Zählrohrinvarianten). Es ist nämlich

$$\left.\begin{aligned} N^{(\nu)}(0) &= \pi^2 r^{(\nu)} l^{(\nu)} \{A + q^{(\nu)} B\}, \\ N^{(\nu)}(90) &= \pi^2 r^{(\nu)} l^{(\nu)} \{C + q^{(\nu)} D\}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

[Der Index (ν) bezieht sich auf das ν-te Rohr.]

Nach der Tuwimschen Theorie[2]) besteht eine analoge Beziehung, die in unserer Schreibweise lautet:

$$\left.\begin{aligned} N^{(\nu)}(0^0) &= N_0 r^{(\nu)} l^{(\nu)} \{f_1(\mu H, 0^0) + q^{(\nu)} f_2(\mu H, 0^0\}, \\ N^{(\nu)}(90^0) &= N_0 r^{(\nu)} l^{(\nu)} \{f_1(\mu H, 90^0) + q^{(\nu)} f_2(\mu H, 90^0)\}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei N_0 die obenerwähnte Konstante bedeutet. Die Tuwimsche Form (14) enthält die spezielle Voraussetzung der exponentiellen Absorption implizite und ist daher ein Spezialfall unseres Ansatzes (13). Der Ansatz (13) mit den vier voneinander unabhängigen Invarianten enthält keine einschränkende Voraussetzung über Richtungsverteilung mehr. Rein äußerlich drückt sich der Unterschied darin aus, daß von den vier in (13) auftretenden unabhängigen Parametern im Tuwimschen Ansatz über zwei verfügt ist

---

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **73**, 130, 1931; **81**, 435, 1931. — [2]) Vgl. Anm. 1, S. 372.

durch die Voraussetzung der exponentiellen Absorption. Tuwim stellt die Stoßzahlen von Zählrohren als Funktionen der zwei für die Strahlung charakteristischen Größen N_0 und μH dar. Sollten sich diese Größen tatsächlich als Konstante erweisen, so wäre es nach Kolhörster[1]) möglich, aus den bekannten Werten dieser Größen Stoßzahlen nach (14) vorauszuberechnen und aus dem Vergleich von berechneten mit den beobachteten Stoßzahlen Schlüsse auf Nulleffekt und Meßgenauigkeit zu ziehen.

Dieses Verfahren stößt aber auf Bedenken, solange es sich auf den Tuwimschen Ansatz stützt, während die Methode der Zählrohrinvarianten zur konsequenten Durchführung dieses Gedankens besonders geeignet ist, da sie keine impliziten Voraussetzungen enthält. Zur besseren Übersicht sollen jeweils Zahlenbeispiele angeführt werden. Leider stand nur Material gelegentlicher, unter sehr verschiedenen Bedingungen durchgeführter Messungen zur Verfügung. Trotzdem lohnt es sich, zum leichteren Verständnis diese Zahlen anzuführen, zumal sie mindestens in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Aussagen stehen. Es sei aber besonders darauf hingewiesen, daß die unter a) angeführten Werte für die Invarianten bestenfalls nur größenordnungsmäßige Schätzungen darstellen. Besondere Messungen zur genauen Prüfung der theoretischen Ergebnisse werden derzeit im Höhenstrahlungslaboratorium in Potsdam vorbereitet.

a) Numerische Bestimmung der Zählrohrinvarianten. Da alle Anwendungen der Zählrohrinvarianten von ihrer numerischen Bestimmung ausgehen, wollen wir die Rechnung kurz skizzieren. Nach (11) gilt für die reduzierten Stoßzahlen eines Zählrohrs

$$\left.\begin{aligned} n_0^{(\nu)} &= A + q^{(\nu)} B, \\ n_{90}^{(\nu)} &= C + q^{(\nu)} D. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Bestimmt man mit n Rohren die $2n$ Stoßzahlen

$$n_0^{(\nu)} = \frac{N^{(\nu)}(0)}{\pi^2 r^{(\nu)} l^{(\nu)}}, \qquad n_{90}^{(\nu)} = \frac{N^{(\nu)}(90)}{\pi^2 r^{(\nu)} l^{(\nu)}}$$

für $\nu = 1, 2, \ldots, n$, so entsteht aus (11) ein im allgemeinen überbestimmtes Gleichungssystem für die Invarianten. Kennen wir speziell die Stoßzahlen *zwei* verschiedener Rohre, so ergibt sich aus (11) ein Gleichungssystem von vier linearen Gleichungen mit den vier Invarianten als Unbekannten.

[1]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895—899, 1932; vgl. besonders S. 896 f.

Das System läßt sich (falls $q^{(1)} \neq q^{(2)}$, was wir stets voraussetzen wollen) eindeutig auflösen:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{q^{(2)}\, n_0^{(1)} - q^{(1)}\, n_0^{(2)}}{q^{(2)} - q^{(1)}}, \\ B &= \frac{n_0^{(2)} - n_0^{(1)}}{q^{(2)} - q^{(1)}}, \\ C &= \frac{q^{(2)}\, n_{90}^{(1)} - q^{(1)}\, n_{90}^{(2)}}{q^{(2)} - q^{(1)}}, \\ D &= \frac{n_{90}^{(2)} - n_{90}^{(1)}}{q^{(2)} - q^{(1)}}. \end{aligned}\right\} \qquad (15)\,^{1})$$

Geht man von den Beobachtungen mit mehr als zwei Rohren aus, so wird das Gleichungssystem zur Bestimmung der Invarianten überbestimmt. Man kann jetzt statt den exakten Lösungen die „besten" Lösungen berechnen. Sie lassen sich etwa mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch folgende Bedingung definieren:

$$\delta_n^2 = \sum_{\nu=0}^{n} [A + q^{(\nu)} B - n_0^{(\nu)}]^2 + \sum_{\nu=0}^{n} [C + q^{(\nu)} D - n_{90}^{(\nu)}]^2 = \text{Min.} \qquad (16)$$

Nach bekannten Verfahren ergibt sich daraus

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{1}{\Delta}\left\{\sum_{\nu=0}^{n} n_0^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)2} - \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} n_0^{(\nu)}\, q^{(\nu)}\right\}, \\ B &= \frac{1}{\Delta}\left\{n \sum_{\nu=0}^{n} n_0^{(\nu)}\, q^{(\nu)} - \sum_{\nu=0}^{n} n_0^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)}\right\}, \\ C &= \frac{1}{\Delta}\left\{\sum_{\nu=0}^{n} n_{90}^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)2} - \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} n_{90}^{(\nu)}\, q^{(\nu)}\right\}, \\ D &= \frac{1}{\Delta}\left\{n \sum_{\nu=0}^{n} n_{90}^{(\nu)}\, q^{(\nu)} - \sum_{\nu=0}^{n} n_{90}^{(\nu)} \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)}\right\}, \\ \Delta &= n \sum_{\nu=0}^{n} q^{(\nu)2} - \left(\sum q^{(\nu)}\right)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Die Werte aus (17) in (16) eingeführt, ergeben dann das δ_n, wie folgendes Zahlenbeispiel zeigt:

---

[1]) Gleichung (15) liefert verhältnismäßig unsichere Werte, falls zwar $q^{(1)} \neq q^{(2)}$, aber beide Größen sehr klein sind (zwei lange Zählrohre). Besser eignet sich zur Bestimmung der Invarianten der Vergleich eines langen Zählrohrs ($q \ll 0{,}5$) mit einer Zählscheibe ($q \gg 0{,}5$). (Zählscheibe: vgl. W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895, 1932.)

Nr. des Zählrohrs	Abmessungen				Stoßzahl pro Minute hinter 10 cm Pb						Differenz beob. – ber.	
					beobachtet				berechnet			
					absolute		reduzierte					
	r	l	$q=\frac{r}{l}$	$\pi^2 r l$ cm²	$N(0)$	$N(90)$	n_0	n_{90}	$\bar{n}_0 = A + qB$	$\bar{n}_{90} = C + qD$	$n_0 - \bar{n}_0$	$n_{90} - \bar{n}_{90}$
16	2,4	15,7	0,153	372	60,6	73,9	0,165	0,196	0,154	0,176	0,011	0,020
22	2,4	45,5	0,053	1077	126,7	159,6	0,113	0,149	0,140	0,160	– 0,022	– 0,011
30	1,4	16,2	0,086	224	35,6	44,3	0,159	0,198	0,145	0,166	0,014	0,032
36	1,4	44,8	0,031	609	77,5	103,4	0,127	0,170	0,137	0,157	– 0,010	– 0,013

Aus den obigen Werten ergibt sich nach (17)

$$\Delta = 0{,}0692$$

und daraus weiter

$$A = 0{,}133, \quad B = 0{,}135, \quad C = 0{,}152, \quad D = 0{,}160,$$

dies in (16) eingeführt:

$$\delta_n = 0{,}051.$$

Die berechneten Größen

$$\bar{n}_0^{(r)} = A + q^{(r)} B$$
$$\bar{n}_{90}^{(r)} = C + q^{(r)} D$$

müssen in den Grenzen der Meßgenauigkeit mit den beobachteten übereinstimmen. Trotz der ungleichzeitigen und wenig genauen Messungen ergibt sich diese auf mindestens 8%.

b) Experimentelle Diskussion der Meßgenauigkeit von Zählrohren. Zur experimentellen Bestimmung der Meßgenauigkeit von Zählrohren untersucht man durch Messungen mit ein und demselben Zählrohr die *Reproduzierbarkeit* der einzelnen Werte. Diese Methode ist nicht unbedenklich, weil man auf diese Weise Schwankungen der Strahlung einerseits und die Streuung der Meßergebnisse durch die endliche Meßgenauigkeit andererseits nicht unterscheiden kann. Außerdem bestehen Schwierigkeiten experimenteller Art wegen der umständlichen Bestimmung des Nulleffekts.

Mit der *Methode* der *Zählrohrinvarianten* kann man dagegen Messungen über *größere Zeiträume* mit *einem Zählrohr* ersetzen durch verhältnismäßig *kurzzeitige Messungen mit mehreren Rohren*[1]).

[1]) Die Unsicherheit in den einzelnen Meßergebnissen wird, solange man nicht sehr große Meßzeiten nimmt, wesentlich durch die statistische Schwankung der Strahlung selbst bedingt. Gilt die Gaußsche Fehlerverteilung für die Schwankung, so kann man den durch sie erzeugten mittleren Fehler als $\frac{1}{\sqrt{N}}$ ansetzen (N Anzahl der Stöße). Man hat also bei 10000 Stößen etwa 1% Schwankung. Diese Stoßzahl registriert ein mittleres Rohr in Seehöhe etwa in einer Stunde.

Die Berechnung der Meßgenauigkeit folgt aus dem in a) Gesagten ohne weiteres. Man kann nämlich die mittlere Abweichung der berechneten Werte von den beobachteten als den mittleren Meßfehler betrachten. Nach der gewöhnlichen Korrelationsrechnung ergibt dies

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\sum (n_0^{(\nu)} - \bar{n}_0^{(\nu)})^2 + \sum (n_{90}^{(\nu)} - \bar{n}_{90}^{(\nu)})^2}{2n-2}} = \frac{\delta_n}{\sqrt{2n-2}} \quad n > 2.$$

Betrachtet man die Größen $\bar{n}^{(\nu)}$ als Mittelwerte der beobachteten Größen $n^{(\nu)}$, so ist offenbar der mittlere Fehler der überstrichenen Größen kleiner als der der direkt beobachteten Stoßzahlen. Tatsächlich ergibt sich für die mittlere Fehlergröße:

$$\Delta \bar{n} = \frac{\delta_n}{n-2}.$$

Aus den Werten der Tabellen ergibt sich:

$$\Delta \bar{n} = 0{,}0084,$$

oder in Prozenten ausgedrückt:

$$\Delta \bar{n}\,\% = \frac{100\,\Delta \bar{n}}{\tilde{n}} = 5{,}3\,\%.$$

Dabei ist die Abkürzung

$$\tilde{n} = \frac{1}{2n}\left(\sum n_0^{(\nu)} + n_{90}^{(\nu)}\right)$$

verwendet. $\tilde{n}$ wird als die mittlere Größe der Stoßzahlen betrachtet. Dies ist berechtigt, da die reduzierten Stoßzahlen ungefähr dieselbe Größenordnung besitzen.

Es ist somit besser, statt von den Stoßzahlen $n_0^{(\nu)}$ und $n_{90}^{(\nu)}$ von ihren Differenzen $n_{90}^{(\nu)} - n_0^{(\nu)}$ auszugehen, da bei der Differenzbildung der Nulleffekt der einzelnen Rohre ausfällt.

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind nämlich nicht die von den Rohren registrierten Stoßzahlen selbst, sondern diese Zahlen vermindert um die Nulleffekte der entsprechenden Rohre. Das ν-te Rohr, dessen Nulleffekt gleich $R^{(\nu)}$ sei, registriert nicht die Stoßzahlen selbst, sondern die Größen

$$N^{(\nu)}(0)^* = N^{(\nu)}(0) + R^{(\nu)},$$
$$N^{(\nu)}(90)^* = N^{(\nu)}(90) + R^{(\nu)}.$$

Um die in den Tabellen angegebenen Werte zu bestimmen, muß man die entsprechenden Nulleffekte kennen. Bildet man dagegen die Differenzen

der obigen Ausdrücke, so fällt das $R^{(\nu)}$ heraus. Dasselbe gilt natürlich für die entsprechenden Differenzen in den reduzierten Stoßzahlen. Da nun die Invarianten in den Stoßzahlen linear sind, sind die Größen $A - C$ und $B - D$ Funktionen der vom Nulleffekt unabhängigen Differenzen $n_0^{(\nu)} - n_{90}^{(\nu)}$. *Der numerische Wert der Größen $A - C$ und $B - D$ läßt sich also ohne Kenntnis des Nulleffektes bestimmen.*

Verfährt man analog zu den weiter oben gebrachten Überlegungen, nur mit dem Unterschied, daß man statt von den Stoßzahlen von den entsprechenden Differenzen ausgeht, so kann man ohne Kenntnis des Nulleffekts folgende Größen bestimmen:

Die Differenzen der mittleren Stoßzahlen:

$$n_0^{(\nu)} - \bar{n}_{90}^{(\nu)} = A - C + q^{(\nu)}(B - D).$$

Den mittleren Fehler dieser Differenzen

$$\Delta(n_0^{(\nu)} - n_{90}^{(\nu)}) = \sqrt{\frac{\sum[n_0^{(\nu)} - n_{90}^{(\nu)} - (\bar{n}_0^{(\nu)} - n_{90}^{(\nu)})]^2}{n - 1}}.$$

Den mittleren Fehler der Mittelwerte

$$\Delta(\bar{n}_0^{(\nu)} - \bar{n}_{90}^{(\nu)}) = \frac{\Delta(n_0^{(\nu)} - n_{90}^{(\nu)})}{\sqrt{n - 1}}.$$

c) Bestimmung des Nulleffekts. Nunmehr ist es möglich, aus dem Vergleich eines Zählrohrs mit zwei oder mehreren, deren Nulleffekte bekannt sind, den Nulleffekt des ersten zu bestimmen. Dies ist selbstverständlich, solange es sich um geometrisch ähnliche Rohre handelt, ein Problem besteht erst, wenn man Zählrohre mit verschiedenem Zählrohrverhältnis q zu vergleichen sucht.

Haben wir zwei oder mehr Rohre mit bekanntem Nulleffekt, so können wir nach II, a) durch Messungen mit diesen Rohren unter vorgegebenen Versuchsbedingungen die Invarianten berechnen.

Aus den bekannten Werten für die Invarianten können wir etwa nach (13) die zu erwartenden systematischen Stoßzahlen für ein beliebiges Zählrohr vorausberechnen. Registriert nun etwa das Rohr Nr. m statt der vorausberechneten Stoßzahlen pro Minute $N(0)^*$ bzw. $N(90)^*$ Stöße, so ergibt die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Stoßzahl den Nulleffekt. Es ist etwa

$$R^{(m)} = N^{(m)}(0)^* - \pi^2 r^{(m)} l^{(m)}(A + q^{(m)} B)$$

oder

$$R^{(m)} = N^{(m)}(90)^* - \pi^2 r^{(m)} l^{(m)}(C + q^{(m)} D).$$

Die beiden oben angeführten Werte für $R^{(m)}$ müssen innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen; dieser Umstand ist zugleich eine Prüfung des Verfahrens.

d) Diskussion der azimutalen Verteilung. Aus (15) oder (17) lassen sich die Invarianten numerisch bestimmen, also insbesondere A und D oder die Differenz

$$A - D = Q.$$

Ist Q merklich von Null verschieden, so ist die Richtungsverteilung jedenfalls unsymmetrisch zur Vertikalen, verschwindet dagegen Q innerhalb der Meßgenauigkeit, so kann man mit der in Spezialfall I, S. 376 gemachten Einschränkung die Richtungsverteilung als vom Azimut unabhängig annehmen.

Setzt man dagegen voraus, daß die Richtungsverteilung rotationssymmetrisch in bezug auf die Vertikale ist, was man in mittleren Breiten in erster Näherung sicherlich tun kann, so wird die Bedingung $Q = 0$ eine Kontrolle der Meßgenauigkeit. Diese Bedingung läßt sich in eine einfachere Form fassen, wenn man sie für zwei Zählrohre aufstellt. Aus (15) folgt nämlich

$$A - D = \frac{q^{(2)} n_0^{(1)} - q^{(1)} n_0^{(2)} - (n_{90}^{(2)} - n_{90}^{(1)})}{q^{(2)} - q^{(1)}} = Q;$$

multipliziert man obigen Ausdruck mit $q^{(2)} - q^{(1)}$, so hat man für $Q = 0$

$$q^{(2)} n_0^{(1)} - q^{(1)} n_0^{(2)} - n_{90}^{(2)} + n_{90}^{(1)} = 0.$$

Um von den reduzierten zu den gewöhnlichen Stoßzahlen zu kommen, multiplizieren wir obigen Ausdruck mit $\pi^2 r^{(1)} l^{(1)} r^{(2)} l^{(2)}$ und erhalten

$$[r^{(2)}]^2 N^{(1)}(0) + r^{(2)} l^{(2)} N^{(1)}(90) - [r^{(1)}]^2 N^{(2)}(0) - r^{(1)} l^{(1)} N^{(2)}(90) = 0.$$

Diese Gleichung ist eine Beziehung zwischen den Abmessungen von zwei Zählrohren und ihren Stoßzahlen. Sie muß immer bestehen, wenn die Richtungsverteilung rotationssymmetrisch ist.

Aus den Werten der Tabelle 1 ergab sich $A = 0{,}13$, $D = 0{,}16$. A und D sind in derselben Größenordnung, das ist alles, was man aus den angegebenen Zahlen erwarten kann, besonders, weil die Nulleffekte der Zählrohre nur ungenau bekannt sind.

e) Experimentelle Diskussion der Tuwimschen Voraussetzungen. Wie in I, Spezialfall 2 ausgeführt, müssen unter Versuchsbedingungen, bei denen die Tuwimschen Voraussetzungen erfüllt sind, zwischen den Invarianten zwei Beziehungen bestehen: 1. $A = D$, 2. eine transzendente

Beziehung zwischen den Quotienten B/A und C/A [vgl. S. 379, Gleichung (12)]. Die Funktion, die diese Beziehung ausdrückt, haben wir der Bequemlichkeit halber in Fig. 3 für die experimentelle Anwendung mit genügender Genauigkeit bestimmt.

Nach (12), S. 379 gilt

$$\frac{C}{A} = \frac{f_1(\mu H, 90)}{f_1(\mu H, 0)}, \qquad \frac{B}{A} = \frac{f_2(\mu H, 0)}{f_1(\mu H, 0)}. \tag{12}$$

[Dabei gilt $f_1(\mu H, 0) \equiv f_2(\mu H, 90)$ nach der Definition dieser Funktionen.] Bezeichnen wir die rechten Seiten obiger Gleichungen mit $g_1(\mu H)$ und $g_2(\mu H)$, dann ist

$$\frac{B}{A} = g_1(\mu H), \qquad \frac{C}{A} = g_2(\mu H). \tag{12'}$$

Die Umkehrfunktion $G(x)$ von $g_2(\mu H)$ sei also $G(g_2(\mu H)) = \mu H$ oder nach (12) und (12')

$$G\left(\frac{C}{A}\right) = \mu H;$$

auf beide Seiten g_1 angewandt ergibt

$$\frac{B}{A} = g_1\left[G\left(\frac{C}{A}\right)\right] = \varphi\left(\frac{C}{A}\right).$$

Die Funktionen $\varphi(C/A)$ und $G(C/A)$ wurden durch graphisches Verfahren aus den Tabellen der Zählrohrfunktionen[1]) bestimmt. Die Funktion $\varphi(C/A)$ ist in Fig. 3 durch die durchgezogene, $G(C/A)$ durch die gestrichelte Kurve dargestellt.

Für die vorgegebene Versuchsbedingung sei $A = D$. Aus Zählrohrmessungen ergeben sich die Werte für C/A und B/A. Wir tragen den experimentell bestimmten Wert von C/A in Fig. 3 als Abszisse auf und lesen die entsprechende Ordinate $\varphi(C/A)$ ab (durchgezogene Kurve!). Der so gefundene Wert von B/A muß mit dem experimentell bestimmten Wert innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, wenn die Tuwimschen Voraussetzungen zutrafen. Besteht die Übereinstimmung tatsächlich, so bestätigt sie diese, wir können dann den zu C/A zugeordneten Abszissenwert $G(C/A) = \mu H$ ablesen (gestrichelte Kurve). μH stellt die Absorberwirkung dar. In den Fällen, wo die Tuwimsche Forderung nicht erfüllt ist, hat der Absorptionskoeffizient keine Bedeutung mehr, da wir dann annehmen müssen, daß sich die Strahlung auch im Mittel nicht wie eine homogene Strahlung mit einem definierten Absorptionskoeffizienten verhält.

[1]) Siehe W. Kolhörster u. L. Tuwim, Physikalische Probleme der Höhenstrahlung. Leipzig 1934.

Für unseren in Tabelle 1 angeführten Spezialfall sind die Werte A, B, C und D in derselben Größenordnung. Ihre Verhältnisse B/A, C/A und D/A sind nahezu 1, wie es von Tuwim für $0 < \mu H < 1$ gefordert wird. Die größte Abweichung findet sich bei $A : D \cong 0{,}8$, wahrscheinlich, weil die experimentelle Bestimmung von D viel ungünstiger als von A ist. Die Werte aus Tabelle 1 sind natürlich nur zur qualitativen Diskussion geeignet. Es muß daher vorläufig dahingestellt bleiben, ob bei eingehenderen Messungen die Tuwimschen Voraussetzungen bestätigt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Methode der Zählrohrinvarianten für die Auswertung von Zählrohrmessungen entwickelt. Die Methode gestattet ohne Voraussetzung über Richtungsverteilung der Strahlung, Zählrohrmessungen von Rohren mit verschiedenen Abmessungen zu vergleichen und durch den Vergleich auszuwerten. Es wird auf diese Weise insbesondere die Bestimmung der Meßgenauigkeit und Bestimmung des Nulleffekts ermöglicht. Endlich wird ein experimentell prüfbares, notwendiges Kriterium für die Richtigkeit der Tuwimschen Voraussetzungen über Richtungsverteilung angegeben.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Dr. W. Kolhörster. Hierfür, wie für sein Interesse an dem Fortgang der Arbeit danke ich ihm auch an dieser Stelle aufrichtig.

Potsdam, 12. Februar 1934.

Beitrag zur Dispersion der Edelgase.

Von **Tage Larsén** in Lund.

(Eingegangen am 16. Februar 1934.)

Es wird die Dispersion in Argon zwischen 5780 und 2300 Å experimentell untersucht. Der Dispersionsverlauf kann nicht durch eine eingliedrige Sellmeyersche Dispersionsformel dargestellt werden. Dagegen gibt eine dreigliedrige Formel, in deren zwei Glieder die beiden Resonanzlinien eingehen, die Meßergebnisse sehr gut wieder.

Die Dispersion der einatomigen Gase und Dämpfe ist öfters sowohl theoretisch wie experimentell untersucht worden. Im ersten Sinne haben vor allem Herzfeld und Wolf[1]) in einer im Jahre 1925 erschienenen interessanten Abhandlung die damals ausgeführten Messungen einer kritischen Sichtung und Neubearbeitung unterzogen. Einige Hauptpunkte betreffs der Edelgase, die dabei hervortraten, mögen kurz erwähnt werden. Die Meßergebnisse lassen sich, auch wenn sie weit ins Ultraviolett ausgedehnt worden sind, genügend genau durch zweikonstantige Formeln von dem Sellmeyerschen Typus darstellen. Die aus diesen Formeln berechneten Eigenwellenlängen liegen in sämtlichen Fällen weiter im Ultraviolett als die Resonanzlinien, ja sogar als die Seriengrenze. Das wird dem Einfluß der sich der Seriengrenze anschließenden kontinuierlichen Absorption zugeschrieben. Durch Berechnung von zweigliedrigen Formeln, deren erstes Glied der Resonanzlinie zukam, versuchten sie die Oszillatorenstärken dieser relativ zu der des kontinuierlichen Spektrums zu bestimmen. Dabei ergab sich, daß der Einfluß der Resonanzlinie verhältnismäßig gering ist. Versuche, die tatsächliche Lage der experimentell gefundenen Eigenfrequenz zu erklären, liegen auch von anderen Forschern vor. Wentzel[2]), auch von Herzfeld und Wolf berücksichtigt, findet, daß man aus Dispersionsmessungen zu weit auf der langwelligen Seite einer Absorptionslinie auf zu weit nach dem Ultraviolett liegende Absorptionsfrequenz schließen würde. Auf die Bedeutung derjenigen Linien, die bei doppelten Quantensprüngen entstehen, hat Unsöld[3]) hingewiesen. Schließlich haben Vinti[4]) und Wheeler[5]) die Oszillatorenstärken für Helium theoretisch berechnet. Wheeler findet 1,58 für das kontinuierliche Spektrum, 0,266 für die Resonanzlinie und 0,159 als Summe für die anderen Serienglieder. Vintis

[1]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. (4) **76**, 71, 567, 1925. — [2]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **29**, 306, 1924. — [3]) A. Unsöld, Ann. d. Phys. (4) **82**, 380, 1927. — [4]) J. P. Vinti, Phys. Rev. (2) **42**, 632, 1932; **44**, 524, 1933. — [5]) J. A. Wheeler, Phys. Rev. (2) **43**, 258, 1933.

entsprechende Zahlen sind 1,55, 0,349, 0,191 und außerdem 0,04 für Linien, die bei doppelten Quantensprüngen entstehen. Dem kontinuierlichen Spektrum würde somit der durchaus überwiegende Einfluß auf die Dispersion im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zukommen. Ähnliches ist wohl für die übrigen Edelgase zu erwarten.

Experimentelle Bestimmungen liegen für sämtliche Edelgase vor, doch meistens nur im Sichtbaren (Zusammenstellung der älteren Messungen geben Herzfeld und Wolf[1]). Ins Ultraviolett strecken sich jedoch nicht viele Messungen. Da aber die aus den Formeln berechneten Konstanten um so größere Sicherheit haben, je weiter man ins Ultraviolett geht, sind diese besonders wichtig. Sämtliche Beobachter geben zweikonstantige Formeln vom Cauchyschen oder Sellmeyerschen Typus, die den Dispersionsverlauf hinreichend genau darstellen. Für He liegen Messungen von Koch[2]) bis 2300 und von Cuthbertson[3]) bis 2750 Å vor. Die Dispersion ist im gemeinsamen Gebiet beinahe identisch. Auch Ne ist von Cuthbertson bis 2890 Å untersucht worden. Koch und Cuthbertson haben beide das Jaminsche Interferometer angewandt. Dagegen hat Quarder[4]), der in Ar bis 2440 Å gemessen hat, mit dem Michelsonschen Interferometer gearbeitet. Für Ar liegt außerdem bei 1850 Å eine von Wolfsohn[5]) ausgeführte Bestimmung vor, $(n-1) = 314 \cdot 10^{-6}$. Sie wurde aber als Nebenresultat bei einer Untersuchung mit der „Hakenmethode" erhalten und dürfte nach Wolfsohns eigenen Angaben von ziemlich geringer Genauigkeit sein. Da das Michelsonsche Interferometer dem Jaminschen unterlegen sein dürfte, namentlich im Ultraviolett, wo die Interferenzstreifen flau werden, dürfte ein Kontrollversuch seine Berechtigung haben, um festzustellen, ob die Dispersion in Ar mit dem Annehmen einer einzigen Eigenfrequenz genügend genau dargestellt werden kann. Das ist auch der Zweck der vorliegenden Untersuchung, und es war die Absicht, sie im hiesigen Institut später auf die im Ultraviolett noch nicht untersuchten schwereren Edelgase auszudehnen.

Die Untersuchungsmethode war die wohlbekannte Puccianti-Kochsche und die Apparatur und Aufstellung im Prinzip dieselbe wie die früher von Koch[6]) beschriebene. Die Interferometerplatten waren aus Steinsalz, gaben jedoch bis 2300 Å gut meßbare Interferenzstreifen. Im übrigen wurde Quarzoptik angewandt. Nur das eine Rohr enthielt Argon, das andere

[1]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, a. a. O. — [2]) J. Koch, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **9**, Nr. 6, 1913. — [3]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 40, 1932. — [4]) B. Quarder, Ann. d. Phys. (4) **74**, 255, 1924. — [5]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **85**, 366, 1933. — [6]) J. Koch, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **8**, Nr. 20, 1912.

wurde mit trockener Luft von ungefähr einer halben Atmosphäre gefüllt. Zum Variieren des Druckes wurde eine Quecksilbervorrichtung benutzt. Die Temperatur der Rohre konnte mit einer Thermostatanlage innerhalb $0{,}03^0$ konstant gehalten werden. Das Gas wurde von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, geliefert und als vollkommen rein angegeben.

Der Absolutwert des Brechungsexponenten wurde für die Hg-Linie 5462 bestimmt. Dabei wurden im allgemeinen ungefähr 416 Streifen gezählt. Die Summe der Drucke vor und nach der Zählung war ungefähr 760 mm Hg. Dadurch erübrigt sich die Berechnung des Mascartschen Druckkoeffizienten[1]), der übrigens in diesem Falle als klein zu erwarten war. Auf den vor und nach der Zählung aufgenommenen Spektralphotographien wurde die exakte Anzahl der gewanderten Streifen durch Ausmessen bestimmt. 16 Einzelmessungen bei einer mittleren Temperatur von $20{,}5^0$ wurden ausgeführt. Bei Benutzung von 0,003671 als Wert des thermischen Druckkoeffizienten ergab sich als Mittelwert für 5462,25 Å (Vakuum) bei 0^0 und 760 mm Hg:

$$n = 1{,}00028255.$$

Cuthbertson[2]) erhielt (red. auf „normale Dichte") $(n-1)\cdot 10^6 = 282{,}30$, und eine Interpolation aus den Werten Quarders[3]) ergibt 283,03.

Die relativen Messungen zeigt Tabelle 1. Darin enthält die erste Spalte die Vakuumwellenlängen, die zweite die Verhältnisse zwischen der Anzahl verschobener Interferenzstreifen und die dritte die daraus berechneten Refraktionswerte. Da die Fehler in den Wellenlängen nur wenige Einheiten in der sechsten Ziffer erreichen dürfen, sind die Spektrallinien zum größten Teil der scharfen Nebenserie des Quecksilbers entnommen.

Die Dispersionskurve von Cuthbertson stimmt im gemeinsamen Gebiet sehr gut mit derjenigen nach Tabelle 1 überein. Dagegen zeigt die Kurve von Quarder namentlich im Ultraviolett einen flacheren Verlauf.

Im Gegensatz zu den Messungen Quarders läßt sich die Dispersion durch eine zweikonstantige Formel nicht darstellen. Um den Vergleich mit anderen Beobachtern zu erleichtern, ist aber eine solche aus den Werten für die Wellenlängen 4917 und 2448 berechnet:

$$R = \frac{3}{2}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{508\,037\cdot 10^{-7}}{183{,}180 - 10^{-8}\cdot\lambda^{-2}} \qquad (1)$$

(R = Refraktion, λ = Vakuumwellenlänge in cm).

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Experimentalphys. **19**, 72, 1928. — [2]) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 13, 1910. — [3]) B. Quarder, a. a. O.

Tabelle 1

λ in Å	σ	$(n-1)\cdot 10^7$	λ in Å	σ	$(n-1)\cdot 10^7$
5677,40	100000	2821,75	2753,60	218286	2987,42
5462,25	104077	2825,50	2675,78	225667	3001,15
4917,41	116105	2837,64	2577,07	235866	3021,07
4109,25	140299	2865,41	2464,81	248740	3047,18
3802,72	152460	2881,51	2447,65	250850	3051,64
3342,44	175433	2914,37	2380,74	259433	3069,77
2926,25	203579	2960,83	2346,17	264095	3079,56
2894,45	206171	2965,22	2302,83	270249	3093,11
2760,54	217638	2986,05			

Tabelle 2.

λ in Å	$R\cdot 10^7$, beobachtet	$R\cdot 10^7$, berechnet			
		Formel (1)	Differenz	Formel (2)	Differenz
5677,40	2821,62	2821,21	+ 0,41	2821,66	− 0,04
5462,25	2825,37	2825,12	+ 0,25	2825,46	− 0,09
4917,41	2837,50	2837,50	—	2837,47	+ 0,03
4109,25	2865,27	2866,09	− 0,82	2865,36	− 0,09
3802,72	2881,36	2882,24	− 0,88	2881,20	+ 0,17
3342,44	2914,23	2915,92	− 1,69	2914,43	− 0,20
2926,25	2960,68	2962,28	− 1,60	2960,65	+ 0,03
2894,45	2965,07	2966,75	− 1,68	2965,13	− 0,06
2760,54	2985,90	2987,44	− 1,54	2985,97	− 0,07
2753,60	2987,27	2988,60	− 1,33	2987,15	+ 0,12
2675,78	3001,00	3002,35	− 1,35	3001,07	− 0,07
2577,07	3020,92	3021,84	− 0,92	3020,90	+ 0,02
2464,81	3047,03	3047,25	− 0,22	3046,94	+ 0,09
2447,65	3051,49	3051,49	—	3051,30	+ 0,19
2380,74	3069,61	3069,03	+ 0,58	3069,42	+ 0,19
2346,17	3079,40	3078,77	+ 0,63	3079,53	− 0,13
2302,83	3092,95	3091,70	+ 1,25	3093,00	− 0,05

In Tabelle 2 sind die beobachteten Refraktionswerte mit den nach (1) berechneten zusammengestellt. Die Differenzen weisen einen deutlichen Gang auf. Die Formel verlegt die Eigenwellenlänge auf 738,9 Å, d. h. wie Quarders, berechnet von Herzfeld und Wolf, und Cuthbertsons Dispersionsformeln auf die ultraviolette Seite der Seriengrenzen (787 und 778 Å). Um die Abweichungen von (1) zu erklären, wurde in Analogie zu Herzfeld und Wolf eine Formel berechnet, in welche die beiden Resonanzlinien als bekannte Eigenfrequenzen eingehen und die außerdem eine noch weiter ins Ultraviolett liegende Eigenfrequenz enthält. Nur das erste Glied der Hauptserien wird mitgenommen, denn die übrigen dürften gegen dieses einen verhältnismäßig geringen Einfluß haben. Die beiden Resonanzlinien

($1p_0 - 1s_2$ und $1p_0 - 1s_4$) sind in Emission zu $\lambda_1 = 1048{,}28$ und $\lambda_2 = 1066{,}72$ Å gemessen[1]).

Die zu berechnende Formel mag somit von folgendem Typus sein:

$$R = C \cdot \left[\frac{f_1}{\lambda_1^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{f_2}{\lambda_2^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{f_3}{\lambda_3^{-2} - \lambda^{-2}} \right], \qquad C = \frac{e^2 \cdot N}{2\pi m \cdot c^2};$$

(e und m Ladung und Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit, N Loschmidtsche Zahl pro cm³ und f_1, f_2, f_3 die zu den Eigenwellenlängen λ_1, λ_2, λ_3 gehörenden Oszillatorenstärken).

Da man aber nicht ohne zu große Unsicherheit die f-Werte der einander so nahe liegenden Resonanzfrequenzen berechnen kann, muß man ein bestimmtes Verhältnis zwischen ihnen voraussetzen. Da ferner meines Wissens keine theoretischen oder experimentellen Bestimmungen über das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien vorliegen, wird einfach angenommen, sie seien gleich stark oder $f_1 = f_2$. Die unter diesen Voraussetzungen berechnete Formel, die natürlich nach Bestimmung von f_1/f_2 zu modifizieren ist, lautet:

$$R = 1{,}2098 \cdot 10^6 \left[\frac{0{,}208972}{0{,}87882 \cdot 10^{10} - \lambda^{-2}} + \frac{0{,}208972}{0{,}91001 \cdot 10^{10} - \lambda^{-2}} + \frac{4{,}925837}{2{,}69636 \cdot 10^{10} - \lambda^{-2}} \right] \qquad (2)$$

mit den berechneten Konstanten $f_1 = f_2 = 0{,}208972$, $f_2 = 4{,}925837$ und $\lambda_3^{-2} = 2{,}69636 \cdot 10^{10}$. Die aus (2) berechneten Refraktionswerte gibt Tabelle 2. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist sehr gut. Die Differenzen übersteigen nicht zwei Einheiten der fünften Stelle.

Aus Formel (2) ergibt sich die dritte Eigenwellenlänge zu 609 Å Cuthbertson[2]) hat die Absorption in Argon bis 595 Å untersucht. Das Maximum findet er unterhalb 687 Å, vielleicht sogar unterhalb 595 Å liegend. Dorgelo und Abbink[3]) konnten die Argonlinien zwischen 769 und 661 Å in reinem Argon wegen der kräftigen Absorption nicht messen. Daher ist wohl die Eigenfrequenz bei 609 Å dem Schwerpunkt der kontinuierlichen Absorption zuzuschreiben.

---

[1]) H. B. Dorgelo u. J. H. Abbink, ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927; K. T. Compton, J. C. Boyce und H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **32**, 197, 1928. — [2]) C. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 650, 1927. — [3]) H. B. Dorgelo u. J. H. Abbink, a. a. O.

Was die f-Werte betrifft, so kommt 4,93 auf das kontinuierliche Spektrum und 0,42 auf das Gebiet der Resonanzlinien (der letzte Wert ist wohl als eine Summe der f-Werte von sämtlichen Absorptionslinien in den Hauptserien anzusehen). Beim Vergleich mit den von Herzfeld und Wolf aus Quarders Messungen gefundenen Werten ergibt sich, abgesehen von den damals unsicheren Bestimmungen der Resonanzlinien, daß die f-Werte des kontinuierlichen Spektrums, 4,93 bzw. 4,59, ziemlich gut übereinstimmen, dagegen sind die der Resonanzlinien, 0,42 bzw. 0,025, nach (2) bedeutend größer und von derselben Größenordnung wie die von Vinti und Wheeler für He berechneten. Entscheidende Bestimmungen über den Einfluß der Resonanzlinien können wohl nur durch Messungen weiter im Ultraviolett erhalten werden.

Sowohl für die Anregung zu dieser Untersuchung als auch für die Überlassung von Apparaten und wertvolle Ratschläge bei ihrer experimentellen Durchführung bin ich dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. John Koch, zu besonderem Dank verpflichtet.

Lund, Phys. Inst. der Universität, Februar 1934.

Zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten.

Von **H. R. Asbach, Ch. Bachem** und **E. Hiedemann** in Köln.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1934.)

Stehende Ultraschallwellen lassen sich mit hinreichender Lichtstärke unmittelbar projizieren. Zwei Abbildungen erläutern die Bildschärfe, welche bei richtiger Justierung für Schallfelduntersuchungen erreicht werden kann. Kurzer Hinweis auf die Entstehung der Bilder und auf einige jetzt experimentell zugängliche Probleme. Abbildung eines mittels Hochfrequenzstroboskops aufgenommenen Mikrophotogramms einer fortschreitenden Ultraschallwelle. Bemerkung über die Messung von Schallgeschwindigkeiten mit den beiden Sichtbarmachungsmethoden.

Stehende Ultraschallwellen lassen sich nach der früher in dieser Zeitschrift[1]) mitgeteilten Methode auch mit genügender Lichtstärke projizieren.

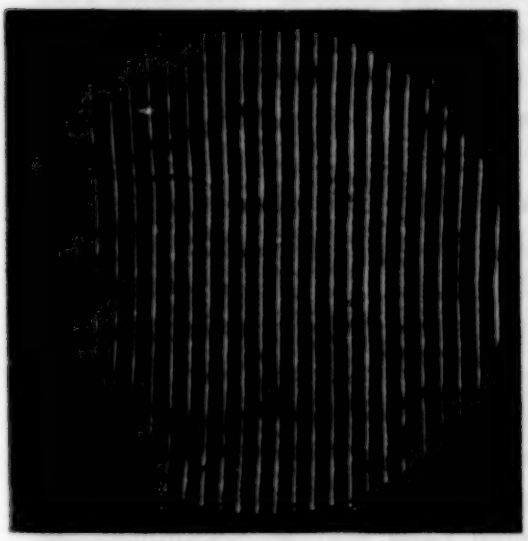


Fig. 1.
Stehende Ultraschallwelle in Xylol.

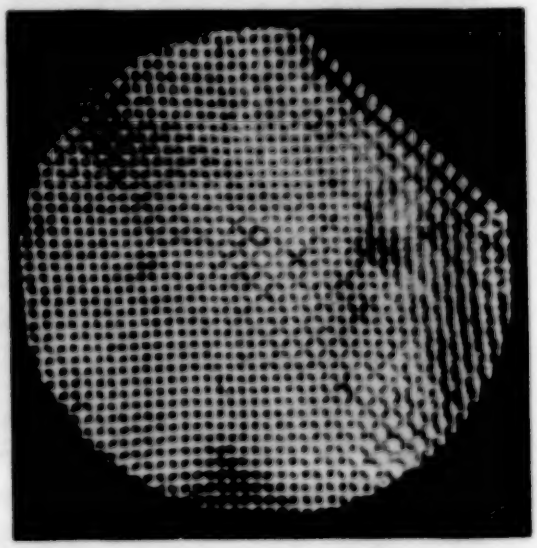


Fig. 2.
Reflexion beim Einfallswinkel 45°. Stehende Welle.

Die Bildgüte in der Projektion ist die gleiche wie bei den in der genannten Mitteilung veröffentlichten Abbildungen.

Für Schallfelduntersuchungen läßt sich die Bildschärfe bei einiger Justierung — annähernd paralleles Strahlenbüschel — erheblich verbessern. Die Fig. 1 gibt ein Mikrophotogramm einer stehenden Welle

[1]) H. R. Asbach, Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; Nature **133**, 176, 1934.

in Xylol bei einer Frequenz von 4500 Kilohertz. Die Aufnahme wurde mit einem Doppeltrog gemacht, wobei der Quarz durch eine Glaswand vom Beobachtungsraum getrennt war. Die Fig. 2 zeigt die Reflexion an einer Stahlplatte beim Einfallswinkel 45^0. Der reflektierte Strahl fällt senkrecht auf den metallischen Gefäßboden auf, wodurch die Bildung stehender Wellen erzielt wird.

In den früheren Mitteilungen war die optische Anordnung als eine Art von Schlierenanordnung bezeichnet worden. Es sei hier betont, daß es sich nicht um die Töplersche Anordnung gehandelt hat, die bereits von Tawil[1]) zur Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Luft benutzt wurde. Tawil bildete in der üblichen Weise einen Spalt durch eine Linse ab und verdeckte das Spaltbild durch eine schmale Blende. Die abbildende Linse erscheint also dem Beobachter hinter der Blende zunächst dunkel. Die durch stehende Ultraschallwellen vor der Linse erzeugten Brechungsindexschwankungen liefern dann ein Schlierenbild, das aus Streifen mit dem Abstand von ungefähr $\lambda/2$ besteht. Wir haben zwar diese — von Tawil nur bei Luft benutzte — Anordnung gelegentlich auch in Flüssigkeiten versucht, aber sie nicht weiter verfolgt, schon weil die Lichtstärke bei unserer direkten Beobachtungsweise bedeutend besser ist[2]).

Die Güte unserer Bilder läßt vermuten, daß es sich hier nicht um eine einfache Schlierenwirkung handelt. Die Schärfe der Streifen wird verständlich, wenn man mit Lucas und Biquard[3]) die Lichtausbreitung in der von Ultraschallwellen durchsetzten Küvette nach geometrisch-optischen Gesichtspunkten betrachtet. Lucas und Biquard berechneten den Verlauf eines parallelen Bündels, das parallel zu den Wellenfronten des Ultraschalls in die Flüssigkeit eintritt. Sie fanden, daß die Strahlen des Bündels in den Ebenen maximaler Kompression mehr oder weniger ausgeprägte Konvergenzlinien aufweisen müssen, deren Lage von der Schallintensität und der Wellenlänge abhängt. Aus der von Lucas und Biquard berechneten Figur geht hervor, daß bei bestimmten Intensitäten die aus der Küvette austretenden Strahlen von engumgrenzten Streifen her zu divergieren scheinen. Wir dürfen wohl annehmen, daß diese berechneten Kon-

---

[1]) E.-P. Tawil, C. R. **191**, 92, 1930. — [2]) Herr Prof. Dr. P. Debye, Leipzig, war so freundlich uns mitzuteilen, daß es H. Sack in Leipzig bereits früher einmal gelang, unseren ersten Bildern ähnliche Bilder von stehenden Ultraschallwellen zu beobachten. Eine Veröffentlichung von H. Sack hierüber liegt unseres Wissens bisher nicht vor. — [3]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 464, 1932.

vergenzstellen mit den Streifen auf unseren Bildern in engem Zusammenhang stehen[1]).

Die jetzt vorliegenden Aufnahmen lassen erwarten, daß es möglich sein wird, mit Hilfe der Sichtbarmachung stehender Wellen einige Probleme zu bearbeiten, die z. B. für das Ultraschallinterferometer von Bedeutung sind und einer theoretischen Berechnung schwer zugänglich sind. So hat E. Grossmann[2]) theoretisch ein für das Arbeiten mit dem akustischen Interferometer sehr wichtiges Problem behandelt. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Intervalle der Reflektorstellungen maximaler Rückwirkung auf den Sender nicht stets genau gleich einer halben Wellenlänge sind, sondern Abweichungen aufweisen, die vom Abstand zwischen Sender und Reflektor abhängen. Grossmann konnte nachweisen, daß die von Grabau[3]) gegebene Deutung dieser Änderungen als Beugungserscheinungen richtig ist. Er konnte ferner aus der Gestalt von Schallfeldern kreisförmiger Kolbenmembranen, deren Radien von der Größenordnung der Wellenlänge sind, eine Näherungsformel für die Größe der Intervalle in Abhängigkeit vom Abstand von Sender und Reflektor (von der Nummer der Intervalle) ableiten. So erfreulich zwar die Übereinstimmung der von Grossmann berechneten und von Grabau gemessenen Werte ist, bleibt es immerhin sehr erwünscht, auch bei komplizierten Schwingungsformen von Sendern beliebiger Abmessungen die Vorgänge im Schallfeld genauer kennenzulernen. Unsere Methode dürfte ein brauchbares Mittel dazu abgeben.

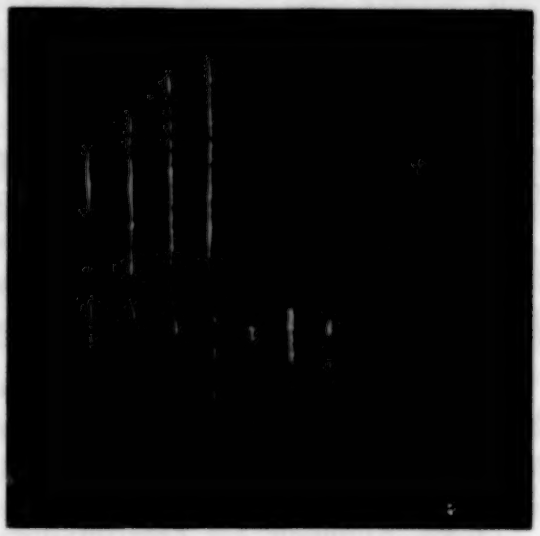


Fig. 3.
Stroboskopische Aufnahme einer fortschreitenden Welle. Beugung an einer Kante.

In den Fällen, in welchen die Form der Wellenfronten fortschreitender Wellen von Bedeutung ist, läßt sich die Stroboskopmethode des einen

---

[1]) Zur Erklärung der scharfen Streifen bei stehenden Wellen müssen die Überlegungen von Lucas und Biquard entsprechend modifiziert werden. — [2]) E. Grossmann, Phys. ZS. **35**, 83, 1934. — [3]) M. Grabau, Journ. Acoust. Soc. Amer. **5**, 1, 1933.

von uns[1]) als bisher einzige Methode mit Vorteil anwenden. Die Bilder sind zwar nicht lichtstark genug für Projektion, aber für subjektive Beobachtung und Photographie geeignet. Ein Beispiel dafür gibt Fig. 3. Die Spannung an der Kerr-Zelle war hierbei sinusförmig durch Ankoppelung an den Sender. Die Ultraschallwelle trifft von links kommend auf eine Stahllamelle, die von oben her in die Küvette einragt. Vor dieser Lamelle hat sich eine stehende Welle ausgebildet; im übrigen Gesichtsfeld ist die Welle fortschreitend. Die Streifen sind hier entsprechend der Aufhellungsdauer der Kerr-Zelle bei Sinusform der Spannung noch etwas verwaschen. Die Beugung an der Kante ist recht gut erkennbar.

Zur Messung von Schallgeschwindigkeiten — es sind hier auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen Bestimmungen der Kompressibilität von Elektrolyten in Angriff genommen — dürfte die Methode der stehenden Wellen experimentell bequemer sein. Die stroboskopische Methode kommt für Medien mit großer Absorption in Betracht. Um Fehler durch mangelnde Parallelität des Lichtbündels zu vermeiden und um gleichzeitig bei der Messung mit Komparator eine große Meßlänge zur Verfügung zu haben, wird es zweckmäßig sein, nicht das Mikroskop, sondern den Flüssigkeitsbehälter verschiebbar anzuordnen.

Dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung, Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, möchten wir auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse an unseren Untersuchungen unseren herzlichen Dank aussprechen.

Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die zur Durchführung der Arbeit notwendigen Mittel.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität.

---

[1]) Ch. Bachem, ZS. f. Phys. **87**, 738, 1934.

Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

(Eingegangen am 1. März 1934.)

Es wird im Anschluß an Arbeiten von G. Fanselau[1]) gezeigt, daß man mit Hilfe von zwei Paaren von Kreisströmen gleicher Stromstärke in der Umgebung des Mittelpunktes der Anordnung ein Magnetfeld erzeugen kann, in dessen Inhomogenitäts-Reihenentwicklung nicht nur (wie bei Fanselau) die *zwei* ersten, sondern bei geeigneter Anordnung die *drei* ersten Reihenglieder gerader Ordnung verschwinden, so daß in der Reihenentwicklung des Magnetfeldes nach dem konstanten Glied als erstes nicht verschwindendes Glied ein solches $\sim r^5$ auftritt. Die notwendigen numerischen Daten für diese Anordnung der Kreisströme werden angegeben.

Die besonders für erdmagnetische Messungen wichtige Aufgabe, über einen nicht zu kleinen Raum ein möglichst homogenes Magnetfeld zu erzeugen, wurde von G. Fanselau[1]) für den Fall behandelt, daß zur Erregung des Magnetfeldes ein oder mehrere Paare koaxialer Kreisströme dienen. Mit *einem* Paar kommt man auf die bekannte Helmholtzsche Anordnung. Fanselau behandelt numerisch vor allem die Anordnung mit zwei Paaren, und kurz auch noch die mit drei Paaren, und findet, daß sich dabei eine immer bessere Homogenität erzielen läßt.

Es soll nun hier gezeigt werden, daß die von Fanselau errechneten Anordnungen *nicht* das Optimum dessen darstellen, was man mit der betreffenden Anzahl von Kreisströmen überhaupt erreichen kann, und daß man insbesondere schon bei zwei Spulenpaaren einen Grad weiter in der Homogenität des Magnetfeldes kommen kann, als dies mit der Anordnung von Fanselau möglich ist.

Der Ausdruck für das magnetische Potential *zweier* Paare von Leiterkreisen, die von *derselben* Stromstärke J durchflossen sind, lautet[2]):

$$\psi = \frac{4\pi J}{c}\left[2 - \sum_{1,3,5}^{\infty} \frac{r^n}{n} P_n(u)\left\{\frac{1-u_1^2}{R_1^n} P_n'(u_1) + \frac{1-u_2^2}{R_2^n} P_n'(u_2)\right\}\right]. \quad (1)$$

Das erste Glied ($\sim r$) der Summe liefert bei der Differentiation den homogenen Anteil des Feldes. Von den folgenden ($\sim r^3$, $\sim r^5$ usw.) müssen

[1]) G. Fanselau, ZS. f. Phys. **54**, 260, 1929; ZS. f. Geophys. **9**, 236, 1933. — [2]) Die Bezeichnungen stimmen völlig mit denen in der ersten Arbeit von Fanselau (l. c.) überein und sind hier, um eine langwierige Doppelbeschreibung zu vermeiden, nicht noch mal erläutert. Insbesondere bezieht sich auch hier der Index 1 auf das äußere, der Index 2 auf das innere Spulenpaar.

im Interesse einer guten Homogenität möglichst viele zum Verschwinden gebracht werden. Fanselau findet, daß mit *einem* Spulenpaar *ein* Glied, mit zwei Spulenpaaren zwei Glieder, mit drei Spulenpaaren drei Glieder der Summe zu Null gemacht werden können usf. Eine einfache Abzählung der Freiheitsgrade zeigt aber, daß *mehr* möglich sein muß.

Mit *einem* Spulenpaar hat man die einzige Variable u ($\sqrt{1-u^2}/u$ ist gleich Radius durch Abstand der Spule) frei zur Verfügung. Es kann also nur *ein* Glied der Reihe zum Verschwinden gebracht werden. Die Helmholtzsche Anordnung ist die absolut beste, die sich mit *einem* Spulenpaar erreichen läßt. Mit *zwei* Spulenpaaren hat man aber die *drei* Variablen u_1, u_2 und $\varrho = R_1/R_2$. Es müssen also auch *drei* Glieder der Reihe zu Null gemacht werden können. Daß Fanselau dies nur bei *zwei* Gliedern gelingt, liegt an der sehr willkürlichen Art der Auswertung, die zwar die numerische Rechnung sehr vereinfacht, dabei aber einen Freiheitsgrad unter den Tisch fallen läßt. Fanselau findet so für zwei Spulenpaare nur *eine* zufällige von den unendlich vielen möglichen Anordnungen, die *zwei* Reihenglieder zu Null machen. Entsprechend müßte es bei drei Spulenpaaren möglich sein, nicht drei, sondern fünf Reihenglieder zum Verschwinden zu bringen, allgemein bei n Spulenpaaren $(2n-1)$ Reihenglieder.

Für die praktisch allein wertvolle Anordnung mit zwei Spulenpaaren hat man nun nach (1) die drei Gleichungen zu erfüllen:

$$\left.\begin{aligned}(1-u_1^2)\,P_3'(u_1) + \varrho^3\,(1-u_2^2)\,P_3'(u_2) &= 0,\\ (1-u_1^2)\,P_5'(u_1) + \varrho^5\,(1-u_2^2)\,P_5'(u_2) &= 0,\\ (1-u_1^2)\,P_7'(u_1) + \varrho^7\,(1-u_2^2)\,P_7'(u_2) &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die ziemlich mühsame Diskussion dieses Gleichungssystems zeigt, daß es — trotz der hohen Ordnung der Gleichungen — außer den trivialen Lösungen $u_1 = u_2$; $\varrho = -1$[1]) nur *ein* reelles Wertetripel (mit Doppelvorzeichen bei den u) gibt, welches das Gleichungssystem löst. Dieses Wertetripel habe ich numerisch mit Hilfe von Approximationsmethoden bestimmt zu:

$$\left.\begin{aligned}u_1 &= \pm\,0{,}742\,13,\\ u_2 &= \pm\,0{,}267\,89,\\ \varrho = \frac{R_1}{R_2} &= +\,1{,}098\,0.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei ist die jeweils letzte Stelle um höchstens 1 bis 2 Einheiten unsicher.

[1]) Negatives ϱ kann anschaulich so gedeutet werden, daß die Ströme in den beiden Spulenpaaren in verschiedenem Umlaufsinn fließen.

Diese Werte sind von den Fanselauschen nicht sehr verschieden. Die Anordnung von Fanselau liegt also schon ziemlich in der Nähe der hier berechneten absolut günstigsten Anordnung.

Es bleibt noch übrig, für die hier berechnete Anordnung das Mittelpunktsfeld in Funktion des Stromes auszudrücken. Hierfür findet man (in elst. CGS-Einheiten):

$$H_0 = 1{,}4684^5 \cdot \frac{4\pi J}{c R_1} .$$

Oder, wenn i in Amp. gemessen wird:

$$\left.\begin{aligned} [H_0]_{\text{Ørsted}} &= \frac{1{,}8453}{R_1}[i]_{\text{Amp.}} \\ [H_0]_{\text{Amp./cm}} &= \frac{1{,}4684^5}{R_1}[i]_{\text{Amp.}} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Wollte man die Bedingung der Gleichheit der Ströme in beiden Spulenpaaren fallenlassen[1]), so wäre es natürlich möglich, mit Hilfe der neuen frei verfügbaren Variablen J_2/J_1 eine Anordnung zu finden, die noch ein viertes Reihenglied zu Null macht. Doch ist dies praktisch ziemlich wertlos, da der erzielte Vorteil durch die bei der Strommessung entstehende Ungenauigkeit mehr als ausgeglichen würde.

Zum Schluß möge ein anschaulicher Vergleich der Homogenität folgen, die sich mit den verschiedenen Anordnungen erzielen läßt. Es ist dabei einmal *in* Achsenrichtung und einmal *senkrecht* zur Achse der Anordnung die Inhomogenität $(H/H_0 - 1)$ in Abhängigkeit von r/R aufgetragen. R bedeutet dabei bei dem einfachen Kreisstrom den Radius, bei der Helmholtzschen Anordnung die Kegel-Mantellinie ($R^2 =$ Radius$^2 +$ Abstand^2), bei den Anordnungen mit zwei Spulenpaaren die Kegel-Mantellinie für das äußere Kreisspulenpaar (hier bisher mit R_1 bezeichnet).

Inhomogenität in Achsenrichtung.

	r/R:	0,1	0,2	0,3
$n = 1$	Einfacher Kreis . . .	$-1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$-6 \cdot 10^{-2}$	$-1{,}2 \cdot 10^{-1}$
$n = 2$	Helmholtz	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}3 \cdot 10^{-2}$
$n = 4$	Fanselau	$+8 \cdot 10^{-7}$	$+5 \cdot 10^{-5}$	$+6 \cdot 10^{-4}$
	Braunbek	$-3 \cdot 10^{-8}$	$-9 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 10^{-4}$

[1]) G. Fanselau, 2. Arbeit l. c.

Inhomogenität senkrecht zur Achse.

	r/R:	0,1	0,2	0,3
$n = 1$	Einfacher Kreis . . .	$+7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$+3 \cdot 10^{-2}$	$+7 \cdot 10^{-2}$
$n = 2$	Helmholtz	$-7 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-3}$	$-6 \cdot 10^{-3}$
$n = 4$	Fanselau.	$-2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$-1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$-2 \cdot 10^{-4}$
	Braunbek	$-9 \cdot 10^{-9}$	$-2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-5}$

Die Verbesserung der hier berechneten Anordnung gegenüber der von Fanselau ist insofern nicht so bedeutend, wie etwa die von der Helmholtzschen Anordnung zur Fanselauschen, als die sehr kleinen Inhomogenitäten bei kleinen r/R praktisch ziemlich wertlos sind, da sie doch meist von Resten der niedrigeren Reihenglieder, die durch kleine Justierungsfehler hereinkommen, überdeckt werden. Dafür ist diese Verbesserung aber ohne jeden Mehraufwand an Mitteln erzielbar; es sind hier wie bei Fanselau zwei Spulenpaare notwendig. Wenn man schon zwei Spulenpaare benutzt, und sich nicht mit der Helmholtzschen Anordnung begnügt, wird man natürlich *die* Anordnung der zwei Spulenpaare wählen, die theoretisch das Optimum an Feldhomogenität liefert.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Über eine synchronarbeitende Vorrichtung für Registrierphotometer.

Von **Otto Blüh** in Prag.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1934.)

Beschreibung der mechanischen Vorrichtung für ein Registrierphotometer, welches die synchrone Bewegung zweier Schlitten durch Benutzung nur starrer Verbindungen nach dem Pantographenprinzip gewährleistet. Angabe einer dauernden optischen Kontrollvorrichtung und einiger Konstruktionseinzelheiten.

I. In vielen physikalischen Instituten besteht heute das Bedürfnis nach einer objektiven und automatischen Registrierung von Schwärzungen photographischer Platten, mögen dieselben Spektralaufnahmen oder photographisch festgehaltene Intensitätsverteilungen bei beliebigen physikalischen Vorgängen enthalten. Von den käuflich zu erwerbenden Registrierphotometern sind die gebräuchlichsten das Kochsche der Firma Krüss in Hamburg, das Mollsche der Firma Kipp und Zonen in Delft und das der Firma Zeiss in Jena[1]). Als lichtempfindlicher Teil werden entweder Photozellen in Verbindung mit Elektrometern (Koch, Zeiss) oder Thermoelemente mit schnellregistrierenden Galvanometern (Moll) benutzt, wozu in letzter Zeit die Verwendung von Sperrschichtzellen (Lange) hinzukam.

Ein wesentlicher Bestandteil der Registrierphotometer ist die mechanische Einrichtung, welche einen synchronen Gang der Bewegungen von zwei Schlitten bewirkt, von welchen der eine die zu photometrierende Platte trägt, während sich auf dem anderen die Registrierplatte befindet. Koch und Zeiss erreichen die Kopplung der beiden Schlitten durch Hebelmechanismen, während beim Mollschen Photometer die Übertragung der Bewegung des einen Schlittens auf den anderen mit Hilfe eines Zahnrad- und Schraubensystems erfolgt. Die hohen Anschaffungskosten, die hauptsächlich durch diese feinmechanische Konstruktion entstehen, haben viele Institute veranlaßt, Registrierphotometer in den eigenen Werkstätten zu bauen, wobei die verschiedensten Kopplungsmechanismen in Verwendung kamen[2]). Auch für uns lag die Veranlassung vor, mit eigenen Hilfsmitteln

[1]) Einzelheiten über die Konstruktion von Registriermikrophotometern und ihre Verwendung bei: Ornstein-Moll-Burger, Objektive Spektralphotometrie, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1932, und in den Katalogen der Lieferfirmen. — [2]) Literatur: A. E. Lind, ZS. f. Phys. **6**, 307, 1921; M. Siegbahn, Phil. Mag. **48**, 217, 1924; E. Bäcklin, ZS. f. Instrkde. **47**, 373, 1927; J. F. Thovert, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 123, 1932; J. Wouda, ZS. f. Phys. **79**, 511, 1932; B. Lange, ZS. f. techn. Phys. **13**, 600, 1932; W. Schütz, Phys. ZS. **34**, 566, 1933.

ein Registrierphotometer zu bauen. Das im Laufe der letzten Zeit entwickelte Modell sei hier kurz beschrieben; vorausgeschickt sei, daß der optische Teil analog dem des Mollschen Photometers ausgeführt wurde (Vakuumthermoelement und Mikrogalvanometer der Firma Kipp und Zonen, Delft), wobei teilweise Bestandteile einer älteren, jedoch nicht synchronen Einrichtung, benutzt werden konnten.

II. Folgende Bedingungen wurden an die Konstruktion gestellt: 1. Gute Kopplung zwischen den Schlitten. 2. Leichte Veränderlichkeit des Übersetzungsverhältnisses. 3. Dauernde Kontrolle der Synchronität. Dabei mußte berücksichtigt werden, daß die ganze Konstruktion in der Werkstätte des Instituts ausführbar sei.

1. Für den Kopplungsmechanismus wurde das Pantographenprinzip entwickelt, welches für Registrierphotometer meines Wissens noch nicht

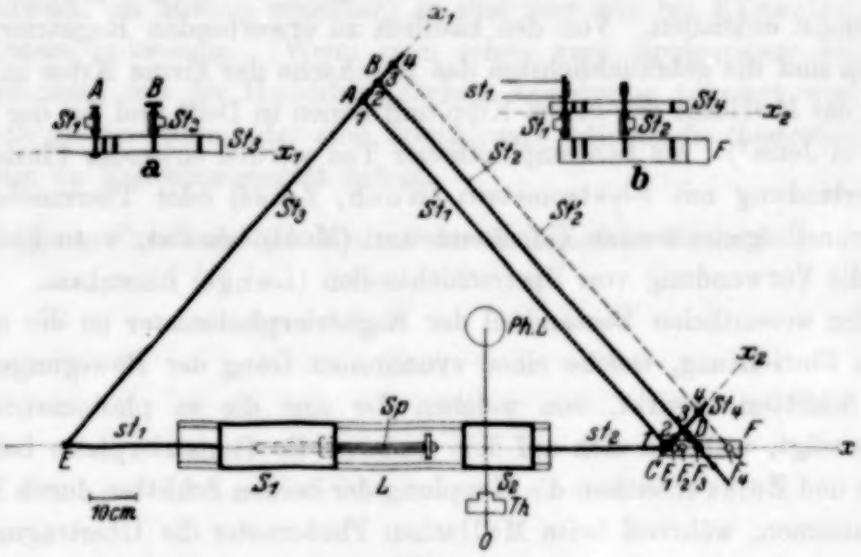


Fig. 1.

in Verwendung kam. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, daß nur starre Verbindungen zwischen den Schlitten vorkommen und alle beim gewöhnlichen Hebelmechanismus zum Ausgleich der Kreisbögen angewendeten Stahlbänder oder Spiralfedern in Wegfall kommen[1]). Die Konstruktion geht aus Fig. 1 hervor. Auf einem gemeinsamen Schienenlager L bewegen sich die beiden Schlitten S_1 und S_2 auf Kugellagern, wobei S_2 die zu photometrierende Photoplatte, S_1 die Registrierplatte (bzw. Bromsilberpapier) trägt. Die Größenverhältnisse gehen aus dem

[1]) Vgl. Ornstein-Moll-Burger, l. c. Fußnote S. 60 und die darauf bezugnehmende Bemerkung in der Buchkritik von F. Löwe, Chem.-Ztg. 1933, S. 647.

der Figur beigegebenen Maßstab hervor. Der Schlitten S_1 wird durch eine Schraubenspindel Sp bewegt, die ihren Antrieb über eine Schnurscheibe Sch von einem kleinen kommutierbaren Motor mit Geschwindigkeitsreduziergetriebe erhält. Die Bewegung von S_1 soll auf S_2 übertragen werden, und zwar so, daß sich die Geschwindigkeiten der Schlitten verhalten wie 10:1, 20:1, 50:1 und 100:1. Der Übertragungsmechanismus besteht aus dem Stangenwerk St_1, St_2, St_3, St_4, das so angeordnet ist, daß sich die Stangen St_1 zu St_2 und St_3 zu St_4 nur parallel zueinander verschieben können. Dies wird erreicht, indem je zwei übereinander gelagerte Stangen

Fig. 2.

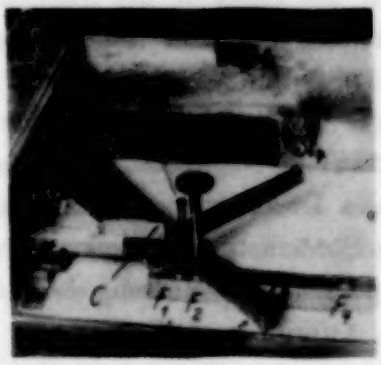


Fig. 3.

durch einen gemeinsamen Schliff miteinander verbunden sind, um welchen sie sich drehen können (Schliffe A, B, C, D). Die Stahlschliffe A und C bleiben dauernd an ihrer Stelle, während die Schliffe B und D in verschiedene Konuslöcher 1, 2, 3, 4, in den Stangen St_3 und St_4 eingesetzt werden können. Die Photographien Fig. 2 und 3 entsprechen Fig. 1a und 1b. Auf diese Weise wird die Distanz AB und CD geändert und damit das Übersetzungsverhältnis, welches von dem Verhältnis der Längen AC/AB bzw. BD/CD abhängt. Da die kleinste Entfernung zwischen den Konuslöchern nicht gut kleiner als 1 cm gemacht werden konnte, wird bei der Forderung eines Übersetzungsverhältnisses 100:1 die Länge der Stangen St_1 und St_2 ziemlich groß; bei Verzicht auf dieses Übersetzungsverhältnis erhält man eine Anordnung, welche eine Fläche von nur etwa 1 m² erfordert. Die Herstellung größerer Übersetzungsverhältnisse verlangt zu große Flächen, wenn man nicht an Stelle der Horizontalkonstruktion eine Vertikalaufstellung anwenden will. Das Stangenwerk besitzt einen Fixpunkt, der ebenfalls als Schliff ausgebildet ist, welcher in verschiedene Konusse F_1, F_2, F_3, F_4 einer Metallschiene F paßt. F liegt in der Verlängerung des Schienenlagers L (Achse x) und ist mit

demselben auf einer Marmorplatte montiert (Fig. 3). Die Verbindung des Stangenwerkes mit den Schlitten besorgen die Stangen st_1 und st_2, die in den Punkten E und C in Schliffen drehbar sind. E ist durch eine Stahlkugel, die auf einer Stahlschiene rollt, unterstützt. Eine ähnliche Unterstützung befindet sich am zweiten Ende der Stange St_3 bei A. Wird der Schlitten S_1 z. B. nach links bewegt, so bewegen sich die Punkte A und B nach unten; zwangsläufig wird dann auch der Punkt C in Richtung der Achse x von rechts nach links bewegt, dessen Bewegung auf den Schlitten S_2 übertragen wird[1]).

2. Die Änderung des Übersetzungsverhältnisses geschieht durch Herausziehen des Schliffes im „Fixpunkt" (Zentrum der Drehung) und der Schliffe B und C, Verschieben der Stange St_2 und Wiedereinsetzen der Schliffe in die gewünschte neue Lage (St_2').

3. Die Überprüfung der Synchronität der Bewegungen von S_1 und S_2 und des Übersetzungsverhältnisses wurde noch vor dem Aufbau der optischen Photometeranordnung mit Hilfe eines Präzisionsmaßstabes und eines Komparators zur Messung der Verschiebungen der Schlitten vorgenommen. Nach Anbringen der optischen Anordnung wurden Probeaufnahmen mit der Abbeschen Testplatte und mit einem Okularmikrometer vorgenommen, welche sehr gute Synchronität der Schlittenbewegungen und Übereinstimmung bei mehrfacher und Hin- und Zurückregistrierung zeigten. Trotzdem scheint aber die Anbringung einer besonderen, dauernd während der Photometrierung mitlaufenden Kontrollvorrichtung nicht unzweckmäßig zu sein. Zum Mollschen Photometer wird auch eine elektrische Kontaktvorrichtung mitgeliefert, die auf einer Achse befestigt ist. Bei Kontaktschluß während der Drehung leuchtet ein Lämpchen auf, dessen Licht auf dem Registrierpapier festgehalten wird, so daß auf demselben parallele schmale Linien entstehen, deren Abstand bei Synchronität gleich groß ist. Auch bei anderen Photometerkonstruktionen erscheint es nicht immer angebracht, sich nur auf Probeaufnahmen zu verlassen. Gegen das Anbringen von elektrischen Kontakten spricht vielleicht, daß beim Kontaktschluß leicht eine kleine Hemmung der Schlittenbewegung eintreten kann und deshalb scheint eine rein optische Anordnung besser zu sein, aus deren photographischer Aufzeichnung nicht nur eventuelle Abweichungen von der Synchronität feststellbar sind, sondern die auch zur Reduktion des Resultats der Photometrierung herangezogen werden könnte. Zu diesem Zweck wurde die in

[1]) Zweifellos vorhandene Verbesserungsmöglichkeiten in der Detailkonstruktion, welche während der Aufstellung erkannt wurden, konnten aus Mangel an Zeit und Mitteln nicht berücksichtigt werden.

Fig. 4 abgebildete optische Anordnung getroffen. Das Licht einer dauernd brennenden Glühlampe[1]) beleuchtet einen engen Spalt Sp_1. Das Bild dieses Spaltes wird mit Hilfe der totalreflektierenden Prismen P_1, P_2, P_3 und der Linse Li auf die Registrierplatte auf S_1 abgebildet. Bei Bewegung

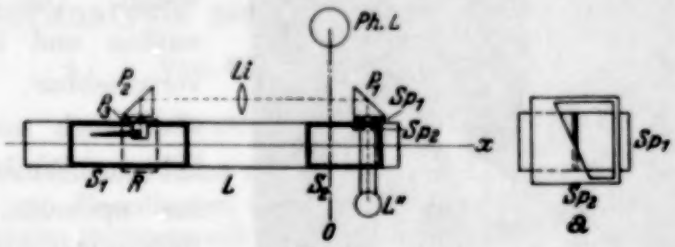


Fig. 4.

von S_2 entsteht auf der Registrierplatte am Rande ein etwa 2 cm breiter geschwärzter Streifen. Ferner ist mit S_2 ein „Dreieckspalt" Sp_2 fest verbunden und mit dem Schlitten beweglich. Sp_2 liegt knapp an Sp_1 an (Fig. 4a). Bei Bewegung der Schlitten bewegt sich der Spalt Sp_2 an Sp_1 vorbei und verändert dabei die Länge desselben, so daß auch die Länge des Spaltbildes auf S_1 sich ändert. Es entsteht dann auf der Registrierplatte nicht mehr der geschwärzte Streifen von gleichmäßiger Breite, sondern ein keilförmiger Streifen. Die Hypotenuse des entstehenden rechtwinkligen Dreiecks muß vollkommen gerade sein (vorausgesetzt, daß es die Hypotenuse des Spaltdreiecks Sp_2 ist) und liefert ein Maß für die Genauigkeit der Kopplung der Schlittenbewegungen (Fig. 5).

Fig. 5.

III. Von Einzelheiten der Konstruktion sei noch folgendes bemerkt:

1. Das Registriergalvanometer befindet sich in der Verlängerung der Achse x (Fig. 1); der von dessen Spiegel reflektierte Lichtstrahl wird von einem Spiegel R auf die Registrierplatte auf S_2 geworfen. Dieser Teil der Anordnung mit der optischen Einrichtung, dem Plattenträger auf S_2 und dem Vakuumthermoelement ist in Fig. 6 wiedergegeben. Das Rohr L' dient nur als Lichtschutz. Das Ganze befindet sich in einem Holzkästchen mit Türen aus rotem Glas, in welches das Licht der Photometerlampe und des Lichtstrahls vom Galvanometer durch Schlitze eintritt, so daß das Arbeiten bei Tageslicht möglich ist.

[1]) Es ließ sich auch von der Photometerlampe ein Lichtstrahlenbüschel abzweigen.

2. Dem Bau des Halters der zu photometrierenden Platte (T in Fig. 6) wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Platte wird an einem vertikalen Tischchen mit Mikroskopklammern befestigt. Das Tischchen ist seitlich und in der Höhe verschiebbar, gleichzeitig aber auch um jeden beliebigen Winkel senkrecht zur optischen Achse der Photometeroptik schwenkbar. Um den Drehungsmittelpunkt festzustellen, wird in die kreisförmige Öffnung des Tischchens eine Platte P mit einem kleinen Loch eingesetzt und jetzt mit Hilfe der Höhen- und Seitenverschiebung so lange zentriert, bis das Licht der Photometerlampe, das an dieser Stelle zwischen zwei Objektiven eingeschnürt ist, durch das Loch hindurchgeht. Nunmehr entfernt man P wieder und kann jetzt von diesem Punkt aus in verschiedenen Winkelrichtungen die Schwärzungen einer Platte messen. Auf diese Weise gelingt es aber auch, die Schwärzung einer Spektrallinie in zwei zueinander senkrechten Richtungen zu bestimmen und von der Photometrierung einer Spektrallinie überzugehen zur Photometrierung der Stelle gleicher Wellenlänge in einem Kontinuum einer Vergleichslampe bei heterochromer Photometrie.

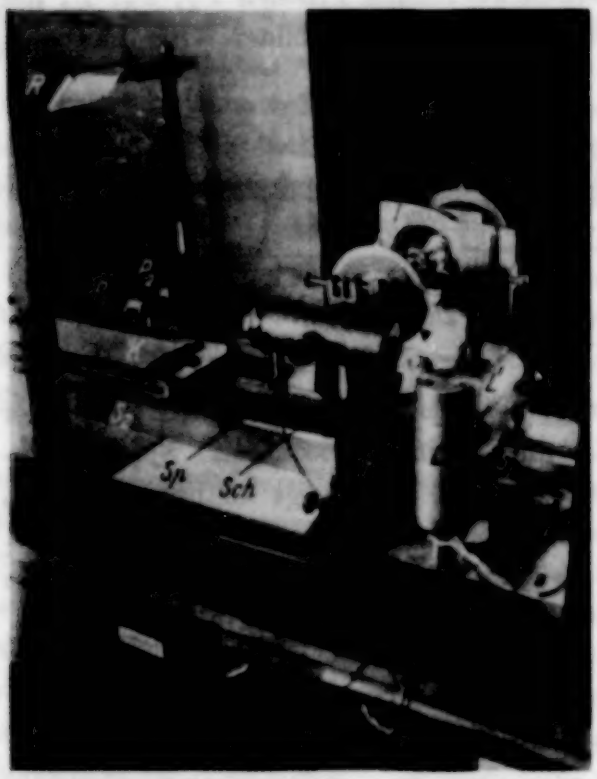


Fig. 6.

Die Ausführung der mechanischen Konstruktion wurde von Herrn Institutsmechaniker Franz Marwan in sehr guter Weise bewirkt; dafür und für mehrfache Verbesserungsvorschläge bin ich ihm zu vielem Dank verpflichtet.

Prag, 22. Januar 1934.

Bemerkung über die Zurückführung der formalen Operationen in der Vektoranalysis auf diejenigen der Vektoralgebra.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 1. März 1934.)

Divergenz, Gradient und Rotor werden auf Grund einer einheitlichen Definition in rechtwinkligen Koordinaten auf den Nablaoperator zurückgeführt und die Regel des formalen Rechnens mit diesem Operator wird begründet. Der Stokessche Satz wird aus dem Integralsatz von Gauß hergeleitet.

Obwohl die folgende Mitteilung im wesentlichen über allbekannte Dinge handelt, scheint sie dennoch eine merkliche formale Vereinfachung der oft recht umständlichen Rechnungen zur Divergenz und Rotation in rechtwinkligen Koordinaten und der Integralsätze von Stokes und Gauß zu bringen, daß es uns vom Standpunkt des didaktischen Interesses nützlich erscheint, darüber zu berichten.

Die analytischen Operationen der gewöhnlichen Vektoranalysis kann man bekanntlich in der von jedem Koordinatensystem unabhängigen Art

$$\operatorname{grad} u = \lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}\, u, \quad \operatorname{div} \mathfrak{v} = \lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}\, \mathfrak{v}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{v} = \lim_{\Delta\tau \to 0} \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f} \times \mathfrak{v} \tag{1}$$

definieren, welche den vektoriellen bzw. skalaren Charakter der einzelnen Bildungen unmittelbar zum Ausdruck bringt. Man kann zeigen, daß die in (1) definierten Grenzwerte endlich sind und einen von der speziellen Form des Ausgangsvolumens unabhängigen Wert besitzen. Sei $P,$ eine der drei Operationen in (1) und bedeute das Komma „ , " im folgenden irgendeine der drei in (1) vorkommenden multiplikativen Verknüpfungen, so kann man die Gleichung (1), wenn uns noch l, m, n, irgendwelche physikalische Größen, also Vektoren oder Skalaren repräsentieren, in der gemeinsamen Gestalt

$$P, l = \lim \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, l \tag{2}$$

zusammenfassen. Der Operator $P, = \lim \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f},$ ist, wie aus dem distributiven Gesetz der vorkommenden Multiplikationen hervorgeht, linear, d. h. es gilt

$$P, (l + m) = P, l + P, m. \tag{3}$$

Wir wollen nun beweisen, daß $P_{,} = \lim \frac{1}{\Delta\tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}$, für rechtwinklige Koordinaten identisch ist mit dem vektoriellen Differentationssymbol

$$\nabla = \mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z}$$

$$P,l = \nabla,l \text{ mit } \nabla = \mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z}, \tag{4}$$

d. h. die Operation P, auf irgendeine Größe l durch die entsprechende, durch das Komma repräsentierte Multiplikation mit dem Vektor ∇ ersetzt werden kann. Berechnen wir zu diesem Zwecke P,l für ein kleines Parallelepiped mit den Seiten Δx, Δy und Δz. Da die Normale auf das Flächenelement $\Delta y \Delta z$ an der Stelle $x + \Delta x$ die Richtung $\mathfrak{i}$, an der Stelle x dagegen die Richtung $-\mathfrak{i}$ besitzt und analog die anderen Seitenflächen, finden wir wegen $\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z$

$$\begin{aligned} P,l = \lim_{\Delta x, \Delta y, \Delta z \to 0} \frac{1}{\Delta x \Delta y \Delta z} \{ & \Delta y \Delta z\, \mathfrak{i},[l(x+\Delta x) - l(x)] \\ & + \Delta z \Delta x\, \mathfrak{j},[l(y+\Delta y) - l(y)] \\ & + \Delta x \Delta y\, \mathfrak{k},[l(z+\Delta z) - l(z)]\}, \end{aligned}$$

$$P,l = \lim_{\Delta x, \Delta y, \Delta z \to 0} \left[\mathfrak{i},\frac{l(x+\Delta x)-l(x)}{\Delta x} + \mathfrak{j},\frac{l(y+\Delta y)-l(y)}{\Delta y} + \mathfrak{k},\frac{l(z+\Delta z)-l(z)}{\Delta z}\right],$$

also

$$P,l = \mathfrak{i},\frac{\partial l}{\partial x} + \mathfrak{j},\frac{\partial l}{\partial y} + \mathfrak{k},\frac{\partial l}{\partial z} = \mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x},l + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y},l + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z},l$$

oder wegen des distributiven Gesetzes der Multiplikation

$$P,l = \left(\mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z}\right),l = \nabla,l$$

$$\lim \frac{1}{\Delta\tau}\oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, = \mathfrak{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial}{\partial z},$$

Gleichung (4) besagt, daß die Ausübung der Differentialoperation (2) durch Multiplikation mit dem Vektor ∇ zu ersetzen ist. Nach den üblichen vektoralgebraischen Regeln für skalares und vektorielles Produkt erhält man somit:

$$\operatorname{grad} u = \nabla u = \mathfrak{i}\frac{\partial u}{\partial x} + \mathfrak{j}\frac{\partial u}{\partial y} + \mathfrak{k}\frac{\partial u}{\partial z}, \quad \operatorname{div} \mathfrak{v} = \nabla \mathfrak{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z},$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{v} = \nabla \times \mathfrak{v} = \begin{vmatrix} \mathfrak{i} & \mathfrak{j} & \mathfrak{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Aus der Gleichung

$$\nabla, l = \lim \frac{1}{\Delta \tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, l \tag{6}$$

ergeben sich sogleich drei wichtige Integralsätze. Wir gehen dazu in bekannter Weise von einem endlichen Volumen V aus, das wir uns durch eine dreifache Schar von Flächen in lauter kleine Volumenelemente $\Delta \tau_i$ zerschnitten denken. Die Anwendung von (6) auf jedes derartige Elementarvolumen ergibt

$$(\nabla, l)\, \Delta \tau_i = \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, l + \varepsilon, \tag{7}$$

wo wegen (6) ε durch entsprechende Feinheit der Teilung beliebig klein gemacht werden kann. Summiert man (7) über alle Elementarvolumina, so heben sich rechts alle Beiträge über innere Oberflächen wegen der jeweils entgegengesetzten Richtungen von $\mathrm{d}\mathfrak{f}$ weg, und man erhält rechts das Integral über die Oberfläche des endlichen Volumens, während links das entsprechende Volumenintegral steht,

$$\int_V (\nabla, l)\, \mathrm{d}\tau = \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, l \tag{8}$$

oder

$$(\alpha) \int_V \mathrm{grad}\, u\, \mathrm{d}\tau = \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}\, u, \quad (\beta) \int_V \mathrm{div}\, \mathfrak{v}\, \mathrm{d}\tau = \oint \mathrm{d}\mathfrak{f}\, \mathfrak{v}, \quad (\gamma) \int_V \mathrm{rot}\, \mathfrak{v}\, \mathrm{d}\tau = \oint \mathrm{d}\mathfrak{f} \times \mathfrak{v}, \tag{8a}$$

wobei die Funktionen grad, div, rot für rechtwinklige Koordinaten aus (5) zu entnehmen sind. Ist im besonderen l_0 eine konstante Größe, so folgt aus (8)

$$\oint \mathrm{d}\mathfrak{f}, l_0 = 0 \quad \text{oder auch} \quad P, l_0 = 0. \tag{9}$$

Die Anwendung des Operators $P, = \lim \frac{1}{\Delta \tau} \oint \mathrm{d}\mathfrak{f},$ auf Produkte physikalischer Größen gehorcht einem Gesetz, das der gewöhnlichen Produktdifferentation analog ist. Seien l und m zwei beliebige Größen. Ihre Werte an der Oberfläche $\mathrm{d}f$ in (2) schreiben wir in der Gestalt $l = l_0 + \mathrm{d}\, l$, $m = m_0 + \mathrm{d}\, m$, wo l_0 und m_0 die konstanten Werte sind im Punkte P_0, auf den das Volumen $\Delta \tau$ zusammengezogen wird, und $\mathrm{d}\, l$ und $\mathrm{d}\, m$ die variablen Abweichungen von l und m an der Oberfläche $\mathrm{d}f$ von diesen konstanten Werten. Wir können sie also als unendlich klein von erster Ordnung auffassen. Wegen (9) und des distributiven Gesetzes der Multiplikation erhält man so für ein beliebiges Produkt l, m

$$P, (l, m) = P, (l_0 + \mathrm{d}\, l, m_0 + \mathrm{d}\, m) = P, (l_0, m_0) + P, (l_0, \mathrm{d}\, m) + P\, (\mathrm{d}\, l, m_0).$$

Wegen (9) verschwindet der erste Term. Für $\mathrm{d}m$ und $\mathrm{d}l$ setzen wir $m - m_0$ und $l - l_0$ und erhalten so wieder auf Grund von (9) und des distributiven Gesetzes

$$P,(l,m) = P,(l_0,m) + P,(l,m_0).$$

Kennzeichnen wir die bei der Differentation konstant zu haltenden Größen statt durch den Index Null durch Unterstreichen, so ergibt sich wegen $P, = \nabla$, für die Anwendung des Operators ∇ die Regel

$$\nabla,(l,m) = \nabla,(\underline{l},m) + \nabla,(l,\underline{m}). \tag{10}$$

Der Schluß von n auf $n+1$ liefert unmittelbar für eine beliebige Anzahl von Faktoren das Gesetz

$$\nabla,(l_1,l_2,\ldots,l_n) = \nabla,(l_1,\underline{l_2},\ldots,\underline{l_n}) + \nabla,(\underline{l_1},l_2,\ldots,\underline{l_n}) + \ldots + \nabla,(\underline{l_1},\underline{l},\ldots,l_n). \tag{11}$$

Da in dieser Formel rechts immer nur ein Faktor variabel ist, spielt hier nach dem früheren ∇ die Rolle eines gewöhnlichen Vektors[1]). Man kann daher die Ausdrücke rechts nach den üblichen Regeln der Vektoralgebra derart umformen, daß alle konstant gesetzten Faktoren *vor* das Nablazeichen zu stehen kommen. Der Operator wirkt dann nur auf den variablen Faktor und kann nach dem Obigen je nach dem Charakter dieser Größe und der Bedeutung der Multiplikation wieder durch die Zeichen grad, div oder rot ersetzt werden.

Um noch eine Anwendung von (11) zu machen und die in (1) gegebene Definition des Rotors an die übliche anzuschließen, wollen wir noch den in Formel (8a), (β) gegebenen Gaußschen Integralsatz benutzen, um daraus den zweiten ebenso wichtigen Integralsatz von Stokes herzuleiten. Ist $\mathfrak{n} = \nabla\varphi = \mathrm{grad}\,\varphi$, so ist wegen der vektoralgebraischen Formel $\mathfrak{a}\times\mathfrak{a} = 0$, $\nabla\times\nabla\varphi = (\nabla\times\nabla)\,\varphi = 0$ also $\mathrm{rot}\,\mathfrak{n} = 0$, wenn $\mathfrak{n} = \mathrm{grad}\,\varphi$ ist. Weiter ist wegen (11) $\mathrm{div}\,(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n}) = \nabla(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n}) = \nabla(\underline{\mathfrak{v}}\times\mathfrak{n}) + \nabla(\mathfrak{v}\times\underline{\mathfrak{n}})$ und wegen $\mathfrak{a}(\mathfrak{b}\times\mathfrak{i}) = \mathfrak{i}\,(\mathfrak{a}\times\mathfrak{b})$ $\nabla(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n}) = \mathfrak{n}\,(\nabla x\times\mathfrak{v}) - \mathfrak{v}(\nabla\times\mathfrak{n})$

$$\mathrm{div}\,(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n}) = \mathfrak{n}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v} - \mathfrak{v}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{n}, \tag{12}$$

also für $\mathfrak{n} = \mathrm{grad}\,\varphi$

$$\mathrm{div}\,(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n}) = \mathfrak{n}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}.$$

Wendet man hierauf den Gaußschen Satz (8a), (β) an, so erhält man,

$$\int_V \mathfrak{n}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}\,\mathrm{d}\tau = \oint (\mathfrak{v}\times\mathfrak{n})\,\mathrm{d}\mathfrak{f}. \tag{13}$$

---

[1]) Es sei bemerkt, daß Formel (11), wenn man ∇ durch P ersetzt, vom Koordinatensystem völlig unabhängig ist, wie sich aus der Herleitung ergibt.

Nun sei eine beliebige geschlossene Kurve mit dem orientierten Linienelement $\mathrm{d}\mathfrak{s}$ gegeben. In diese Kurve als Randkurve spannen wir eine beliebige Fläche ein und denken uns ein Potentialfeld φ derart gegeben, daß diese Fläche Äquipotentialfläche sei. Auf allen Normalvektoren $\mathfrak{n} = \operatorname{grad}\varphi$ denken wir uns die kleine Strecke $\mathrm{d}h$ abgetragen und erhalten so ein bestimmtes Volumen, das begrenzt wird einerseits von ursprünglicher Fläche und infinitesimalbenachbarter „Parallelfläche" und dem „Mantel", der gebildet wird von den „Erzeugenden" mit der Richtung $\mathfrak{n}$. $\mathfrak{n}$ sei ein Einheitsvektor. Wir können dies erreichen, wenn wir als Skalarwert φ die auf der Richtung der Normalen der eingespannten Fläche abgetragenen Entfernungen verstehen. Wenden wir auf das so entstandene Volumen Gleichung (13) an, so ergeben auf Grund von $(\mathfrak{v}\times\mathfrak{n})\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = (\mathfrak{n}\times\mathrm{d}\mathfrak{f})\,\mathfrak{v}$ die beiden „Parallelflächen" rechts wegen $\mathfrak{n}\parallel\mathrm{d}\mathfrak{f}$, also $\mathfrak{n}\times\mathrm{d}\mathfrak{f} = 0$ keinen Beitrag. Da für die Mantelfläche (die Richtungen von $\mathfrak{n}$ und $\mathrm{d}\mathfrak{s}$ seien einander entsprechend einer Rechtsschraube zugeordnet) $\mathfrak{n}\times\mathrm{d}\mathfrak{f} = \mathrm{d}h\,\mathrm{d}\mathfrak{s}$ ist und für $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}h\mathrm{d}f$ gesetzt werden kann, erhält man aus (13)

$$\int_{\dot{V}} \mathfrak{n}\operatorname{rot}\mathfrak{v}\,\mathrm{d}f\,\mathrm{d}h = \oint \mathfrak{v}\,\mathrm{d}\mathfrak{s}\,\mathrm{d}h.$$

Kürzt man beiderseits durch den konstanten Vektor $\mathrm{d}h$ und setzt noch $\mathfrak{n}\mathrm{d}f = \mathrm{d}\mathfrak{f}$, so erhält man schließlich den Stokesschen Satz

$$\int_{\dot{f}} \operatorname{rot}\mathfrak{v}\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = \oint \mathfrak{v}\,\mathrm{d}\mathfrak{s}, \tag{14}$$

der, angewendet auf ein kleines Flächenelement, die übliche Definition des Rotors als Grenzwert eines Linienintegrals ergibt.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

Nachtrag zu unserer Arbeit: Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls[1]).

Von **K. Honda** und **T. Hirone** in Sendai (Japan).

(Eingegangen am 4. Januar 1934.)

Herr Prof. Y. Narasimhiah hat uns freundlicherweise benachrichtigt, daß in der genannten Arbeit bei der numerischen Berechnung der Rotationsgeschwindigkeit des Wasserstoffmoleküls ein Rechenfehler vorhanden ist. Wir wollen unten die korrigierten Zahlen angeben. Die Rotationsgeschwindigkeit $\omega = 2{,}41 \cdot 10^{13} \sqrt{T}$ [Formel (10)] ist irrtümlich abgeschätzt; die korrekte Rechnung gibt uns folgendes:

$$\omega = 2{,}41 \cdot 10^{12} \sqrt{T}.$$

Daher lautet die von molekularer Rotation herrührende paramagnetische Suszeptibilität χ_{mol}, anstatt (13),

$$\chi_{\text{mol}} = 3{,}5 \cdot 10^{-9},$$

welche gegen die von Van Vleck[2]) theoretisch gefundene diamagnetische Suszeptibilität verschwindend klein ist. Der Unterschied zwischen dem Van Vleckschen und dem experimentellen Resultat muß daher auf andere Weise erklärt werden.

---

[1]) K. Honda u. T. Hirone, ZS. f. Phys. **84**, 208, 1933. — [2]) J. H. Van Vleck u. A. Frank, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 539, 1929.

Experimentelle Trennung von Temperaturanregung und Feldanregung im elektrischen Lichtbogen.

Von **Helmut Witte** in Göttingen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1934.)

Mit einem Kathodenstrahloszillographen wird der Spannungsverlauf an den Elektroden eines Lichtbogens bei Abschalten der Netzspannung untersucht, und aus diesen Oszillogrammen und dem zeitlichen Intensitätsverlauf hochangeregter Spektrallinien vor der Kathode können obere Grenzen für die Abklingungszeit von Raumladungen bestimmt werden. Bei und nach Abschalten der Netzspannung wird der zeitliche Intensitätsverlauf von Spektrallinien in der Bogensäule und vor der Kathode untersucht. Hieraus werden Folgerungen auf den thermischen Gleichgewichtszustand zwischen Elektronen- und Bogengas gezogen.

Einleitung.

Im elektrischen Lichtbogen wird das Gas durch Stoßprozesse zur Emission angeregt. Wenn man zunächst von der Mitwirkung chemischer Vorgänge absieht, erfolgt die Anregung, wie R. Mannkopff[1]) gezeigt hat, fast ausschließlich durch Elektronenstöße. Die Elektronen können — ganz oder teilweise — ihre Energie unmittelbar vor dem Stoß aus dem elektrischen Felde beziehen (Feldanregung) oder im thermischen Gleichgewicht mit dem Bogengas stehen (Temperaturanregung). Eine Beantwortung der Frage, in welchem Verhältnis diese beiden Vorgänge an der Gesamtanregung beteiligt sind, gestattet zu entscheiden, wie weit für die Strahlung des Bogengases und die Besetzung der Anregungszustände die einfachen Gesetze des Temperaturgleichgewichts gelten.

J. J. Thomson[2]) machte die Annahme, daß für die Strahlung des Lichtbogens die hohe Gastemperatur von wesentlicher Bedeutung sei. Diese Vermutung wurde später mehrfach geäußert. Sie wird neuerdings besonders nahegelegt durch die Temperaturmessungen von L. S. Ornstein[3]), der etwa 6000^0 abs. fand, sowie die von A. v. Engel und M. Steenbeck[4]) mit etwa 5000^0 abs.

R. Mannkopff[1]) hat aus Beobachtungen der Ionisierung im Kohlebogen und aus Wärmeleitungsbetrachtungen unter anderem Elektronentemperaturen abgeleitet, die von der Gastemperatur nicht nachweisbar

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **86**, 161, 1933 (R. Mannkopff II). — [2]) J. J. Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Leipzig 1906. Abs. 219. — [3]) L. S. Ornstein und Mitarbeiter, Proc. Amsterdam **33**, 44, 1930; **34**, 33, 498, 764, 1931. — [4]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Wissenschaftl. Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern **10**, 2. Heft, S. 155, 1931.

verschieden sind. Hierbei wurde zum Teil von Zahlenwerten Gebrauch gemacht, die für die Ausbeute an unelastischen Stößen beim Zusammenstoß von Elektronen mit Atomen und Molekülen von verschiedenen Autoren bestimmt sind.

Eine Trennung von Temperatur- und Feldanregung, die von irgendwelchen Annahmen über die Art der Stoßvorgänge unabhängig ist, und damit eine experimentelle Prüfung der Frage, ob die Elektronentemperatur die Gastemperatur wesentlich übersteigt, erlaubt folgendes Verfahren[1]): Ein Lichtbogen wird zu einem bestimmten Zeitpunkt abgeschaltet und die Intensität einer vom Bogengas emittierten Spektrallinie als Funktion der Zeit untersucht. Da die Elektronen in weniger als 10^{-5} sec nach Abschalten des Feldes ihre überschüssige Energie an das Bogengas abgegeben haben sollten, die Lichtbogenintensität sich infolge der Temperaturträgheit des Bogengases deutlich wahrnehmbar erst in 10^{-3} sec ändert, falls der Bogen mit etwa 10 Amp. brennt, so liefert ein Vergleich der Linienintensitäten vor und kurz nach dem Abschalten der Bogenspannung ein Maß für den Feldanteil der Strahlung.

Eine Kontrolle, ob in der Tat die Elektronentemperatur hinreichend schnell auf die des Gases absinkt, sollte durch die Untersuchung der Zonen in der Nähe der Elektroden möglich sein, in denen infolge der dort vorhandenen Potentialsprünge am ehesten ein Feldanteil der Strahlung zu erwarten ist.

I. Prinzip der Messung; Untersuchung der Meßgenauigkeit und des Spannungsverlaufs an den Elektroden; experimentelle Anordnung.

Den Ausgangspunkt für die experimentelle Untersuchung bildete eine von Mannkopff[2]) beschriebene Anordnung: Ein Lichtbogen steht mit seiner Achse parallel zum Spektrographenspalt und wird scharf auf den Spalt abgebildet. Vor dem Spektrographen steht ein Quecksilberunterbrecher, der mit dem Lichtbogen in Serie geschaltet ist. Auf die Achse des Unterbrechers ist ein Hohlzylinder gesetzt, der dicht vor dem Spalt steht und zwei parallel zur Achse angeordnete Schlitze besitzt. Diese Schlitze muß das vom Lichtbogen kommende Licht passieren, um in den Spektrographen zu gelangen. Rotiert der Unterbrecher, so gibt die Trommel den Lichtweg zu ganz bestimmten, periodisch wiederkehrenden Zeitmomenten frei, in welchen der Lichtbogen spektral photographiert wird. Durch Drehen

[1]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **76**, 396, 1932 (R. Mannkopff I). — [2]) R. Mannkopff I, siehe dort auch Fig. 1.

des Unterbrechergehäuses, mit dem die Kontaktplatten starr verbunden sind, können Zeitpunkte vor und nach Abschalten des Bogens eingestellt werden.

Zur Beurteilung der auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse sind zwei Fragen zu klären:

1. Wie genau ist der Zeitpunkt der Stromunterbrechung mit einer bestimmten Winkelstellung des Trommelschlitzes verknüpft?

2. Wie verläuft die Spannung an den Bogenelektroden nach Abschalten der Netzspannung?

Zunächst wurde der Abreißvorgang im Unterbrecher und die Dauer des Abschaltvorganges bei Serienschaltung, anschließend bei Parallelschaltung von Lichtbogen und Unterbrecher untersucht.

Zur Prüfung der vom Unterbrecher geleisteten Genauigkeit wurde eine Glimmlampe parallel zum Unterbrecher und Lichtbogen geschaltet und durch die Trommel beobachtet. Solange der Unterbrecher eingeschaltet ist und der Lichtbogen brennt, kann in der Glimmlampe keine Entladung einsetzen, da die Brennspannung des Bogens (~ 70 Volt) unterhalb der Zündspannung der Lampe liegt. Erst nach Abschalten des Unterbrechers leuchtet die Lampe auf. Durch Drehen des Unterbrechers kann man den Ausschaltpunkt zeitlich verlegen und die Lampe vom Leuchten zum Verlöschen bringen. Aus dem Winkel, um den der Unterbrecher gedreht ist, und der Tourenzahl können die gesuchten Zeitdifferenzen berechnet werden. Man beobachtet, daß das Leuchten der Lampe nicht an einem bestimmten Zeitpunkt beginnt, sondern die Glimmentladung setzt unregelmäßig in einem Gebiet von $8 \cdot 10^{-4}$ sec ein. Der Grund hierfür liegt in einer Lichtbogenbildung im Unterbrecher zwischen Kontaktplatte und Quecksilberstrahl. Diese Lichtbögen reißen bei verschiedenen Bogenlängen ab und erzeugen so einen über $8 \cdot 10^{-4}$ sec erstreckten Abschaltvorgang.

Ein Beweis, daß im Unterbrecher Lichtbögen entstehen, kann durch eine Messung der Länge des Ausschaltvorganges erbracht werden, wenn der Unterbrecher mit Wasserstoff anstatt wie bisher mit Leuchtgas gefüllt wird. Denn bei Wasserstoffüllung muß die Abreißlänge der Lichtbögen infolge der großen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs sinken. Eine Messung ergab, daß der Abschaltvorgang nur noch über $3 \cdot 10^{-4}$ sec erstreckt war. Endlich wurde noch die Tourenzahl des Unterbrechermotors von 1800 auf 2980 erhöht, indem statt der Betriebsspannung von 220 Volt eine wesentlich höhere Spannung angewandt wurde, wodurch die Ausschaltdauer weiter und zwar auf $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec sank. Mit dieser Genauigkeit läßt sich also

bei Hintereinanderschaltung von Unterbrecher und Lichtbogen der Zeitpunkt der Unterbrechung bestimmen.

Eine genauere Festlegung der Ausschaltdauer und Untersuchung des Spannungsverlaufs an den Elektroden ließ sich mit einem Kathodenstrahloszillographen der AEG-Berlin durchführen. Die Kurven erschienen auf einem Fluoreszenzschirm. Um sie für eine photographische Aufnahme längere Zeit ruhig auf dem Schirm zu halten, mußte eine vollständig synchron mit dem Unterbrecher arbeitende Zeitspannung hergestellt werden. Nach einer Reihe von Vorversuchen bewährte sich folgende Anordnung: Auf den Unterbrecher wurde eine Hartgummischeibe mit eingelassenem Metallsektor gesetzt. Auf dieser Scheibe schleiften zwei Bürsten, eine in der Mitte und eine am Rande. Parallel zu diesen beiden Bürsten lag ein Kondensator von 0,7 μF, von dem die Zeitspannung abgenommen wurde. Der Kondensator wurde über einen Widerstand von 40000 Ω von zwei Anodenbatterien zu je 100 Volt aufgeladen, solange die Randbürste nicht in Verbindung mit dem Metallsektor stand. Berührte sie diesen, so wurde der Kondensator kurzgeschlossen; während dieser halben Periode trat keine zeitliche Entzerrung der Kurven ein.

Mit dieser Anordnung wurde die Dauer des Ausschaltvorganges und der Spannungsverlauf beim Ausschalten sowohl für Serienschaltung wie für Parallelschaltung von Lichtbogen und Unterbrecher untersucht.

Die Kurven zeigten auf dem Fluoreszenzschirm eine Schwankung in Richtung der Zeitachse. Um ihre Herkunft festzustellen, wurde der Quecksilberstrahl des Unterbrechers als Zeitschalter benutzt. Hierbei zeigte es sich, daß die Schwankung durch Unregelmäßigkeiten im Lauf des Unterbrechers oder durch Schwingungen des Quecksilberstrahls bedingt war. Soweit es sich auf dem Fluoreszenzschirm feststellen ließ, lagen die Einschaltmomente nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz um einen Nullpunkt verteilt innerhalb der Grenzen von $\pm 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec.

Während der Aufnahmen brannte der Bogen mit einer Stromstärke von 6,5 Amp. (11,5 Amp.) bei einer Elektrodenspannung von 42 Volt (75 Volt). Die in Klammern angegebenen Größen sind die wahren Werte in der Brennphase, da die Messungen nur Mittelwerte ergeben. Die Bogenlänge betrug etwa 3 mm. Der Unterbrecher war mit Wasserstoff gefüllt. Fig. 1 zeigt den Potentialverlauf bei Serienschaltung, Fig. 2 bei Parallelschaltung. Beide Figuren beweisen eindeutig, daß nach Abschalten des Bogens (Punkt *A*) keine Schwingungen auftreten. Jedoch sind die Unterschiede in der Art des Ausschaltens beträchtlich. Bei Parallelschaltung sinkt die Spannung in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ sec auf Null herab, bei Serien-

schaltung erstreckt sich dagegen der Ausschaltvorgang über etwa $2 \cdot 10^{-4}$ sec in Übereinstimmung mit den orientierenden Messungen vermittels der Glimmlampe. Bemerkenswert ist bei Serienschaltung der Spannungsabfall beim Ausschalten (Fig. 1, Punkt A). Im Unterbrecher bildet sich — wie schon oben bewiesen — zwischen Kontaktplatte und Quecksilberstrahl ein Lichtbogen aus, welcher die Stromstärke in zunehmendem Maße drosselt.

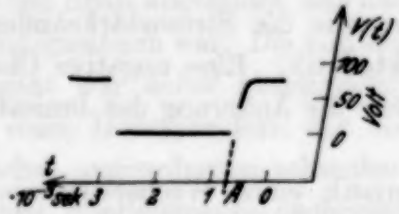


Fig. 1.

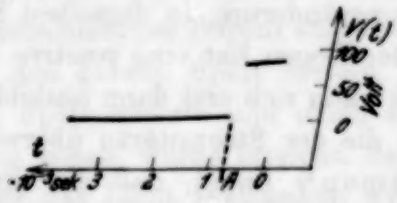


Fig. 2.

Da die Originalaufnahmen sich nicht zur Reproduktion eigneten, sind die Oszillogramme als Strichzeichnungen wiedergegeben. Die Figuren zeigen den zeitlichen Verlauf des Potentials der positiven Bogenelektrode gegen die geerdete negative Elektrode.

Da — wie das Oszillogramm zeigt — zugleich mit der Stromstärke auch die Spannung sinkt, muß die Charakteristik des Bogens positiv sein.

Benutzt man zur Erklärung dieses Vorganges das Ergebnis der Arbeit, daß nämlich Anregung und Ionisation im Bogen rein thermischer Natur sind, so kann man leicht eine obere Grenze für die Änderung des Ionisationsgrades und der Leitfähigkeit während des Abschaltvorganges berechnen. Aus den im zweiten Teil der Arbeit angeführten Kurven kann man entnehmen, daß die Intensität der Cd-Resonanzlinie in $2 \cdot 10^{-4}$ sec um 40 bis 45% abnimmt (s. Fig. 6a). Geht man von einer Anfangstemperatur[1]) $T_1 = 6000^0$ abs. aus, so entspricht der Intensitätsrückgang von 45% einem Temperaturrückgang von $\sim 500^0$, wie sich aus dem Planckschen Gesetz entnehmen läßt. Berechnet man nach der Sahaschen[2]) Gleichung den Ionisationsgrad X, so findet man

$$X_{t=2\cdot10^{-4}\,\mathrm{sec}} = \frac{X_{t=0}}{2{,}8}.$$

Dieser berechnete Ionisationsgrad ist aber sicher zu klein. Denn die Berechnung des Temperaturrückganges geschah unter der Voraussetzung, daß während dieser $2 \cdot 10^{-4}$ sec dem Bogen keine Energie zugeführt wurde, eine Bedingung, die besonders während der ersten 10^{-4} sec nicht erfüllt ist. Der Einfluß, den die Abnahme des Ionisationsgrades X auf die über dem Bogen liegende Spannung E ausübt, ist daher viel geringer als die Spannungsänderung, die in derselben Zeit durch das Sinken der Stromstärke J, die

[1]) L. S. Ornstein, l. c. — [2]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. 6, 40, 1921.

durch eine Lichtbogenbildung im Unterbrecher bedingt ist, hervorgerufen wird. Da der Ionisationsgrad umgekehrt proportional dem Bogenwiderstand ist, kann man

$$E = c\,\frac{J}{X}$$

setzen, worin c eine Konstante ist. Sinkt nun X auf etwa die Hälfte des Anfangswertes, J jedoch auf einen sehr kleinen Bruchteil, so verläuft die Spannungsänderung in derselben Richtung wie die Stromstärkeänderung, d. h. der Bogen hat eine positive Charakteristik. Eine negative Charakteristik kann sich erst dann ausbilden, wenn die Änderung des Ionisationsgrades die der Stromstärke überwiegt.

Simon[1]) findet, daß die Charakteristik eines Wechselstrombogens mit steigender Frequenz positiven Charakter annimmt. Von $\omega = 1000$ an aufwärts ist die Abweichung vom Ohmschen Widerstand ($\omega = \infty$) nur noch gering. Hiermit kann man den oben angeführten Vorgang vergleichen. Setzt man die Abreißzeit — das ist die Zeit ($2 \cdot 10^{-4}$ sec), in welcher die Stromstärke von ihrem Maximalwert auf Null sinkt — gleich einer viertel Periode, so erhält man für ω:

$$\omega = \frac{2\pi}{8 \cdot 10^{-4}} = 7850\,\mathrm{sec}^{-1},$$

d. h. die Charakteristik des Lichtbogens, der mit einer Wechselspannung von der Kreisfrequenz $\omega = 7850\,\mathrm{sec}^{-1}$ betrieben wird, ist derjenigen eines Ohmschen Widerstandes sehr ähnlich.

Die geforderten Voraussetzungen für die weitere Untersuchung des Lichtbogens sind erfüllt: Schaltet man Lichtbogen und Unterbrecher parallel, so fällt die Spannung an den Elektroden in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ sec, einer Zeit, welche gegen die Abkühlungshalbwertzeit des Bogengases sehr klein ist, auf Null ab, und als einzige Unsicherheit bleibt die Schwankung des Ausschaltmomentes um einen Nullpunkt innerhalb der Grenzen $\pm\, 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec.

Mannkopff[2]) hatte zur Untersuchung der Intensität als Funktion der Zeit den Lichtbogen vor und nach Abschalten der Spannung mit einem Spektroskop beobachtet. Wollte man mit derselben Anordnung den Lichtbogen vor und zu bestimmten Zeiten nach Abschalten der Spannung spektral photographieren, so müßten während der ganzen Aufnahmezeit — etwa 10 Minuten — die Bedingungen im Bogen vollständig konstant bleiben. Vor allen Dingen dürften Konzentrationsschwankungen der untersuchten Stoffe nicht auftreten — eine Voraussetzung, die nur schwer erfüllbar ist.

[1]) Th. Simon, Phys. ZS. **6**, 297, 1905. — [2]) R. Mannkopff I.

Um diese Fehlermöglichkeiten auszuschalten, machte Herr Prof. Dr. V. M. Goldschmidt den Vorschlag, die verschiedenen Phasen mehrerer Spektralaufnahmen in einer zu vereinigen. Die Anordnung wurde folgendermaßen getroffen:

Ein Lichtbogen, dessen Achse durch die Art der Abbildung um 90^0 zum Spektrographenspalt gedreht war, wurde mit einer Zylinderlinse so auf den Spalt abgebildet, daß das Bild in Achsenrichtung scharf, senkrecht dazu astigmatisch war. Die von einem Querschnitt des Bogens ausgestrahlte Intensität war daher gleichmäßig über den ganzen Spalt verteilt. Mit Hilfe eines Hohlzylinders, der vor dem Spalt rotierte und einen schräg zur Achse angeordneten schmalen Schlitz besaß, wurde erreicht, daß die einzelnen Spaltelemente nacheinander für das Licht freigegeben wurden, d. h. auf der photographischen Platte wurden die Intensitäten als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Zeit, innerhalb welcher der Trommelschlitz einmal über den Spalt hinwegläuft, beträgt etwa 10^{-3} sec. Innerhalb dieser Zeit können die Konzentrationsbedingungen im Bogen für Elemente mit hoher Ionisierungsspannung, d. h. für solche mit geringer Ionenwanderung[1]), als konstant angesehen werden.

Der Aufbau der Apparatur ist schematisch in Fig. 3 gezeichnet. Der Lichtbogen B wird mit der Zylinderlinse Z über die totalreflektierenden Prismen P_1 und P_2 auf den Spalt S des Spektrographen abgebildet. Dicht vor dem Spalt steht die mit schrägen Schlitzen versehene Trommel T, die starr mit dem Unterbrecher verbunden ist. Durch den Prismensatz wird die notwendige Drehung des Lichtbogenbildes um $\pi/2$ erreicht, da Bogenachse und Spektrographenspalt parallel zueinander stehen. Außerdem muß bei dieser Anordnung der Lichtstrahl nur einmal die Trommelwand passieren, wodurch gegenüber anderen Aufstellungen eine größere Apertur erzielt wurde. Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrographen gemacht, der nach den Angaben von Mannkopff[2]) im Mineralogischen Institut gebaut war. Statt des in dieser Arbeit erwähnten Reflexionsprismas war ein Metallspiegel[3]) eingebaut, da das Reflexionsprisma Doppelbrechung zeigte, die trotz mehrmaligen Nachschleifens nicht völlig zu entfernen war. Infolge der großen Brennweite von 175 cm besitzt der Spektrograph nur eine kleine relative Öffnung von 1 : 40. Der Lichtbogen mußte für die Aufnahme gut justiert werden. Die Justierung konnte durch zwei Kontrollabbildungen ($BL_1 A_1$ und $BL_2 A_2$) in zwei zueinander senkrechten

[1]) R. Mannkopff I. — [2]) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **72**, 569, 1931. — [3]) Herrn Dr. Hochheim sind wir für die Herstellung der Verspiegelung nach dem von ihm ausgearbeiteten Verfahren sehr zu Dank verpflichtet.

Ebenen dauernd geprüft werden. Die Abbildung $BL_1 A_1$ garantierte eine gleichmäßige Ausleuchtung des Spektrographen, $BL_2 A_2$ eine scharfe Abbildung des Bogens auf den Spalt und die Möglichkeit, einen bestimmten Querschnitt des Bogens auf den Spalt einzustellen. Diese Kontrollabbildungen waren mit Linsen kurzer Brennweite auf mehrere Meter Entfernung durchgeführt, so daß sich kleine Abweichungen von der gekennzeichneten Abbildung schon stark bemerkbar machten. So waren konstante Abbildungsverhältnisse für alle Aufnahmen gewährleistet.

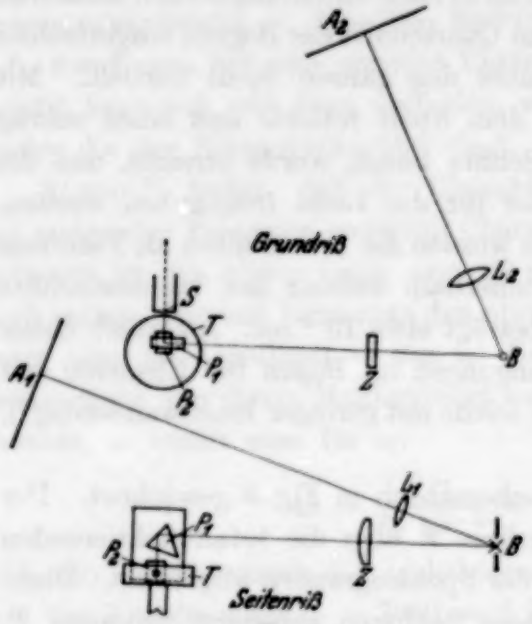


Fig. 3.

In die Trommel waren drei Schlitze unter verschiedenen Winkeln zur Trommelachse eingesägt, derart, daß die ganze Länge des Spektrographenspaltes (8 mm) bei einer Unterbrecherdrehzahl von 2980 Umdrehungen/Minute einem Zeitintervall von $4{,}45 \cdot 10^{-4}$ sec bzw. $8{,}95 \cdot 10^{-4}$ sec u. $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ sec entsprach. Zwei von den Schlitzen wurden bei einer Aufnahme jeweils abgedeckt. Außerdem war noch eine Stufenblende mit fünf Stufen, die um den Faktor 2 voneinander verschieden waren, eingeschnitten, um Intensitätsmarken herstellen zu können. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß Intermittenzeffekte bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen werden, da die Trommel dauernd mit derselben Tourenzahl rotierte.

Bei allen Aufnahmen sind Lichtbogen und Unterbrecher parallelgeschaltet. Die Tourenzahl des Unterbrechers beträgt 2980 Umdrehungen pro Minute. Als Gasfüllung wurde Wasserstoff benutzt, der während der Aufnahmen durch den Unterbrecher hindurchströmte. Die mittlere Stromstärke betrug — wie bei den Oszillographenaufnahmen — $6^1/_2$ Amp., die Bogenlänge 2 bis 3 mm.

Als Bogenelektroden wurden Kohlestäbe[1]) von 5 mm Durchmesser benutzt, die nach einem von G. Heyne[2]) angegebenen Verfahren in einem mit Tetrachlorkohlenstoff beladenen Stickstoffstrom 45 Minuten bei 2800 C°

[1]) Herrn Dr. Cl. Peters danke ich für die freundliche Überlassung ausgeglühter Kohlen. — [2]) G. Heyne, ZS. f. angew. Chem. **43**, 711, 1930; **45**, 612, 1932.

geglüht waren. Die Kathode wurde mit einer 45 mm tiefen Bohrung von 1,5 mm Durchmesser versehen und mit CdO oder ZnO gefüllt. Cd und Zn wurden benutzt, da sie infolge ihrer hohen Ionisierungsspannung eine geringe Ionenwanderung im Bogen zeigen. Außerdem emittieren sie zwischen $\lambda = 2600$ Å und 3300 Å eine Reihe verschieden hoch angeregter Bogen- und Funkenlinien. Dieser Spektralbereich ist für die Aufnahmen aus dem Gebiet dicht vor der Kathode sehr günstig, da das vom Kathodenbrennfleck emittierte Kontinuum in diesem Gebiet schon sehr schwach ist, d. h. Untergrundschwärzungen nicht auftreten. Die Kathode stand im senkrecht

Fig. 4. Ausschnitt aus einer Zn-Aufnahme (2 fach vergrößert).

brennenden Bogen über der Anode, weil nach Abschalten der Spannung anscheinend die heißen Gasmassen nach oben steigen und nachfolgende Luft die untere Elektrode so stark kühlt, daß an dieser Stelle eine ungewöhnlich steile Temperaturabklingung vorgetäuscht wird.

Mit dieser Methode wurde der zeitliche Verlauf der Intensität für die verschiedenen Spektrallinien von Zn und Cd aufgenommen. Auf jeder Aufnahme — Fig. 4 zeigt einen Ausschnitt einer solchen — befinden sich gewöhnlich sechs Spektren. Die ersten drei sind dicht vor der Kathode aufgenommen mit langen und kurzen Belichtungszeiten, um Bogen- und Funkenlinien mit gut photometrierbarer Schwärzung zu erhalten. An vierter Stelle folgt ein in der Säule aufgenommenes Spektrum. Die fünfte Aufnahme erfolgte bei rotierender Trommel, aber nicht unterbrochenem Lichtbogen. Hierdurch wurde geprüft, ob alle Punkte des Spektrographenspaltes gleiche Intensität erhielten und — falls es notwendig war — konnte aus dem Intensitätsverlauf einer Linie für jeden Zeitpunkt ein Korrektionsfaktor bestimmt werden. Am Schluß folgt eine Stufenblendenaufnahme für die Umrechnung von Schwärzungen auf Lichtmengen. Die erhaltenen Auf-

nahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Mannkopff mit dem Koch-Goos-Photometer des II. Physikalischen Instituts photometriert. Der Photometerspalt wurde unter demselben Winkel zur Längsrichtung der Linie eingestellt, unter dem Spektrographenspalt und Trommelschlitz sich schnitten; im anderen Fall würde eine Überlagerung verschiedener Zeitmomente registriert werden.

II. Auswertung der Ergebnisse.

Die Photometerkurven, von denen ein Beispiel — Cd: $\lambda = 3133$ Å — in Fig. 5 angeführt ist, wurden ausgewertet, indem an bestimmten

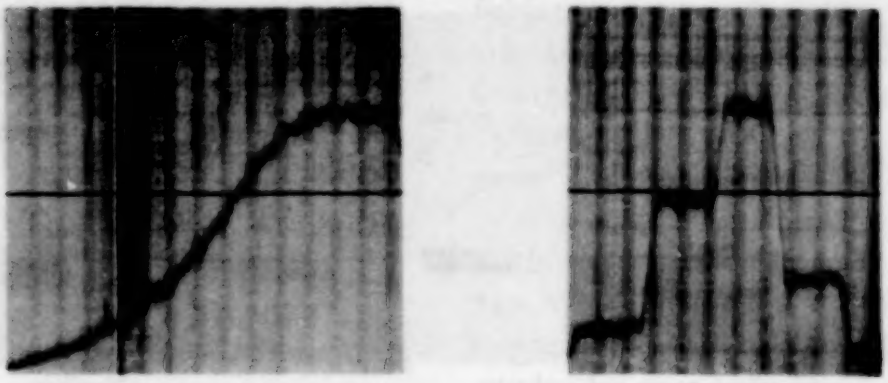


Fig. 5a. Fig. 5b.

Photometerkurve (5a) und Intensitätsmarken (5b) einer Aufnahme der Cd-Linie $\lambda = 3133$ Å in der Bogensäule.

Zeitpunkten (t) die Photometerausschläge $A\,(t)$ unter Berücksichtigung der Untergrundschwärzung gemessen und mit Hilfe der Intensitätsmarken auf Lichtmengen $L\,(t)$ umgerechnet wurden. Diese Werte sind auf Grund der Ausleuchtungsaufnahmen korrigiert: corr $L\,(t)$ und — um die Kurven untereinander vergleichen zu können — auf gleiche Anfangsintensität $J\,(t)$ umgerechnet. Für die Linie, deren Photometerkurve in Fig. 5 abgebildet ist, bringt Tabelle 1 die Durchführung der Rechnung und Fig. 6b den endgültigen Intensitätsverlauf $J\,(t)$.

Ein großer Teil der Kurven zeigt exponentiellen Verlauf, so daß für Zeichnungen halblogarithmische Darstellung günstig schien. Die durch die Auswertung bedingten Fehler der Kurvenpunkte sind verschieden. In Gebieten sehr großer und sehr kleiner Schwärzung beträgt der mittlere Fehler $\pm 4{,}5\,\%$, bei mittlerer Schwärzung $\pm 3{,}0\,\%$. Da die Zeichnung der Intensitätskurve einer Mittelung der Einzelmessungen entspricht, so besitzt diese einen mittleren Fehler von $\pm 1{,}5\,\%$.

Tabelle 1.

Linie XXIV/3 D; $\lambda = 3133$ Å; Einheit der Zeitkoordinate $3{,}89 \cdot 10^{-5}$ sec.

t	$A(t)$	$L(t)$	korr. $L(t)$	$J(t)$
1	30,8	15,3	15,45	10,0
2	30,8	15,3	15,45	10,0
3	30,6	15,0	15,45	10,0
4	29,5	14,0	14,40	9,32
5	28,5	13,2	13,40	8,67
6	25,2	10,7	11,0	7,12
7	22,3	9,0	9,45	6,12
8	19,3	7,4	7,88	5,10
9	16,0	5,9	6,33	4,09
10	13,6	4,95	5,25	3,40
11	11,4	4,2	4,43	2,87
12	9,5	3,6	3,82	2,47
13	7,7	2,95	3,14	2,03
14	5,6	2,28	2,44	1,58
15	4,5	1,95	2,10	1,36
16	3,5	1,60	1,72	1,11

In Fig. 6a bis d sind einige charakteristische Kurven einer Cd-Aufnahme wiedergegeben. Fig. 6a zeigt den Verlauf einer Linie mit niedriger Anregungsenergie ($\lambda = 3261$ Å; A.-V. = 3,78 Volt), Fig. 6b den einer Linie mit mittlerer Anregungsspannung ($\lambda = 3133$ Å; A.-V. = 7,7 Volt).

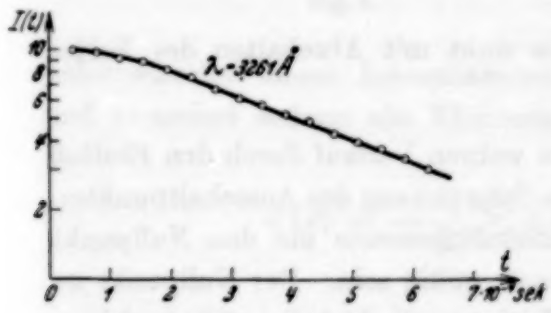


Fig. 6a.

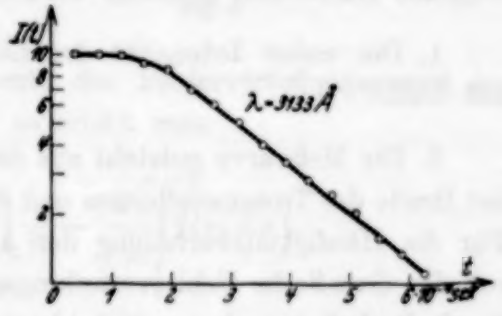


Fig. 6b.

Fig. 6c und d sind Aufnahmen aus dem Gebiet dicht vor der Kathode (Fig. 6c: $\lambda = 3261$ Å; A.-V. = 3,78 Volt. Fig. 6d: Cd^+ $\lambda = 2749$ Å; A.-V. = 19,20 Volt).

Die Aufnahmemethode bringt es mit sich, daß der gemessene Intensitätsverlauf der betreffenden Linie noch nicht ihren wahren zeitlichen Verlauf wiedergibt. Die endliche Breite des Trommelschlitzes und die Schwankung des Ausschaltpunktes bedingen eine Verwaschenheit, die um so mehr ins Gewicht fällt, je steiler der Intensitätsabfall ist. Für eine Gewinnung genauer Ergebnisse müssen die durch die Breite des Trommelschlitzes

und die Schwankung hervorgerufenen Einflüsse eliminiert werden. Am einfachsten ist dieses für die Funkenlinien, deren Verlauf unter gewissen Voraussetzungen berechnet werden kann. Durch einen Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitäten kann die Gültigkeit der Voraus-

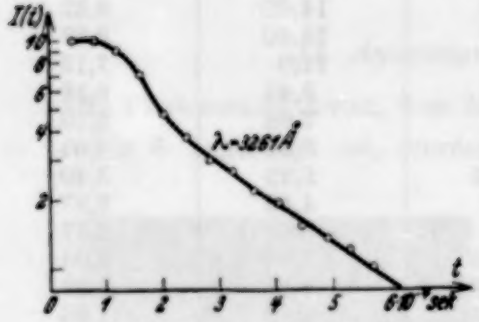


Fig. 6c.

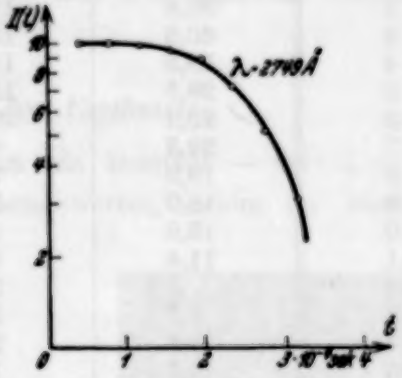


Fig. 6d.

setzungen geprüft werden. Da sich an die Untersuchung der Funkenlinien leicht die der übrigen anschließt, sei sie an den Anfang gestellt.

Für die Berechnung des Intensitätsverlaufs einer Funkenlinie sollen folgende Annahmen gemacht werden:

1. Die wahre Intensität der Linie sinkt mit Abschalten des Feldes auf Null.

2. Die Meßkurve entsteht aus dem wahren Verlauf durch den Einfluß der Breite des Trommelschlitzes und die Schwankung des Ausschaltpunktes. Für die Häufigkeitsverteilung der Ausschaltmomente um den Nullpunkt soll das Gaußsche Fehlerverteilungsgesetz gültig sein. Der Nullpunkt ist durch das beliebig, aber endlich kleine Zeitintervall Δt definiert, in welchem die Zahl der Ausschaltvorgänge ein Maximum ist.

Die Berechnung soll der Einfachheit wegen in zwei Schritten durchgeführt werden. Zunächst bleibe der Einfluß der Breite des Trommelschlitzes unberücksichtigt. Der Normierungsfaktor des Gaußschen Fehlerintegrals

$$\int f(t)\,\mathrm{d}t = c\int e^{-a^2t^2}\,\mathrm{d}t \quad \text{ist} \quad c = \frac{a}{\sqrt{\pi}}.$$

In Fig. 7 ist der Verlauf der Funkenlinie mit dem Ausschaltpunkt zur Zeit $t = A$ gezeichnet. Zur Intensität am Punkte $t = z$ tragen alle diejenigen

Prozesse bei, deren Ausschaltvorgang später als $t = z$ erfolgt; man erhält daher als Intensität an dieser Stelle:

$$J(z) = \frac{J_0}{2} - \frac{J_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^x f(x)\,\mathrm{d}x, \tag{1}$$

worin $x = a \cdot t$ gesetzt ist.

In Fig. 8 ist der Intensitätsverlauf unter Berücksichtigung der Breite des Trommelschlitzes, aber ohne Schwankung des Ausschaltpunktes gezeichnet. Hier ist

$$T = a \cdot \Theta. \tag{2}$$

Θ gibt die Zeitdauer an, während der ein Punkt des Spektrographenspaltes Licht erhält. Die Intensität J_0 kann man in eine Summe von Intensitätselementen ΔJ mit dem Ausschaltpunkt $x - \vartheta$ zerlegen; wendet man auf

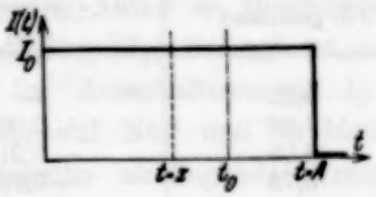


Fig. 7.

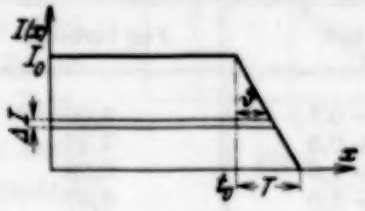


Fig. 8.

jedes einzelne dieser Intensitätselemente das Fehlerverteilungsgesetz an und summiert sodann alle Elemente, so erhält man

$$J(x) = -\frac{J_0}{T} \sum \Delta\vartheta \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x-\vartheta} f(x)\,\mathrm{d}x\right],$$

und durch Übergang zum Integral und Auswertung der Integrale:

$$J(x) = \frac{J_0}{2} + \frac{J_0}{\sqrt{\pi} \cdot T}\left[\left(\frac{[x-T]^2}{2} - \frac{[x-T]^4}{1!\,3 \cdot 4} + - \cdots\right) - \left(\frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{1!\,3 \cdot 4} + - \cdots\right)\right]. \tag{3}$$

Um die Größe a zu ermitteln, sucht man den Zeitpunkt auf, an welchem die Intensität auf die Hälfte ihres Anfangswertes gesunken ist. Hierfür gilt:

$$J(x) = \frac{J_0}{2}, \qquad t = \frac{\Theta}{2},$$

d. h. man kann hieraus t_0 und damit $J(0)$ bestimmen. Setzt man $x = 0$ in Gleichung (3) ein, so erhält man

$$J(0) = \frac{J_0}{2} - \frac{J_0}{\sqrt{\pi} \cdot T}\left[\frac{T^3}{2} - \frac{T^4}{1!\,3\cdot 4} + - \cdots\right]. \tag{4}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich T berechnen und aus (2) findet man a. Kennt man T und a, so kann man zu jedem x das $J(x)$ bestimmen.

Für zwei Aufnahmen der Cd^+-Linien $\lambda = 2748{,}58$ Å mit verschiedenen Trommelspalten ist der Intensitätsverlauf berechnet. In Tabelle 2a und 2b sind Meß- und Rechenwerte zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist recht gut. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Meßkurve. (Die zu Tabelle 2b gehörige Kurve ist in Fig. 6d gezeichnet.)

Tabelle 2a.

Linie XXII/13 aA; Zeiteinheit: $3{,}89 \cdot 10^{-5}$ sec; $\Theta = 1{,}16 \cdot 10^{-4}$ sec; $a = 1{,}46 \cdot 10^4$.

Zeit	$J(x)$ berechnet	$J(t)$ gemessen	$\frac{J(x) - J(t)}{J(x)}$
− 0,5	9,05	9,05	—
+ 0,5	7,37	7,36	+ 0,001
+ 1,0	6,28	6,35	− 0,011
+ 2,0	3,67	3,75	− 0,022

Tabelle 2b.

Linie XXX/13 aA; Zeiteinheit: $3{,}89 \cdot 10^{-5}$ sec; $\Theta = 1{,}40 \cdot 10^{-4}$ sec; $a = 1{,}175 \cdot 10^4$.

Zeit	$J(x)$ berechnet	$J(t)$ gemessen	$\frac{J(x) - J(t)}{J(x)}$
− 2,0	9,78	9,78	—
− 1,0	9,34	9,31	+ 0,003
+ 1,0	6,64	6,65	− 0,002
+ 2,0	4,60	4,57	+ 0,007
+ 2,7	3,18	3,10	+ 0,025

Führt man die Rechnung unter der Annahme durch, daß die Intensität der Funkenlinie langsam, und zwar in einer mit Θ vergleichbaren Zeit auf Null sinkt, so findet man durch einen Vergleich der berechneten und gemessenen Werte eine obere Grenze für die Abklingungszeit der Funkenlinie. Es zeigt sich, daß die Strahlungsenergie in weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ sec auf einen sehr kleinen Wert $\left(< \frac{1}{10} J_0\right)$ abgesunken ist, da schon für diese Abklingungszeit die Abweichungen der Rechenwerte von den Meßwerten weit außerhalb der Fehlergrenze der Messung liegen.

Betrachtet man den Intensitätsverlauf der Bogenlinien in der Säule und vor der Kathode, so fallen die Unterschiede im Verlauf in der Umgebung des Nullpunktes auf. Während die in der Säule (s. Fig. 6a und 6b) aufgenommenen Linien Exponentialfunktionen sind, gehen die vor der Kathode (s. Fig. 6c) emittierten Linien erst nach einem steileren Abfall in den exponentiellen Verlauf über.

Durch die Analyse der Funkenlinien ist bewiesen worden, daß das Feld vor der Kathode in weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ sec zusammenbricht und aus dem Verlauf der Spannung an den Bogenelektroden folgt — unter Benutzung der Tatsache, daß bei Atmosphärendruck die Elektronen nach Abschalten des Feldes in weniger als 10^{-8} sec, also in einer Zeit, die klein ist gegen 10^{-5} sec, ihren Energieüberschuß an das Bogengas abgegeben haben —, daß in der Bogensäule eine Feldanregung in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ sec verschwindet. Wenn die Intensität irgendeiner beliebigen Frequenz durch einen Anteil an thermischer (J_T) und Feldanregung (J_F) bedingt ist (s. Fig. 9), so sinkt im Ausschaltmoment t_0 die Feldanregung auf Null und es bleibt nur noch der langsam abklingende Temperaturanteil, dessen Verlauf in vielen Fällen eine Exponentialfunktion ist. Infolge der endlichen Breite des Trommelschlitzes und der Schwankung des Ausschaltmomentes geht die wahre Kurve in den von uns gemessenen schraffierten Verlauf über. Kennt man den Nullpunkt t_0, so kann man durch rückwärtige Verlängerung der Exponentialkurve bis zu t_0 die Anteile an Feldanregung und Temperaturanregung trennen. Hieraus folgt unmittelbar, daß in der Bogensäule rein thermische Anregung vorliegen muß; denn aus Fig. 9 ergibt sich, daß — falls ein Intensitätssprung stattfindet — in der Umgebung des Nullpunktes t_0 der Intensitätsabfall für die betreffende Kurve einen größten Wert annimmt (Fig. 6c zeigt dieses sehr deutlich). Dann muß also, wenn man den Verlauf der Exponentialkurve rückwärts verlängert, diese Verlängerungskurve — falls kein Intensitätssprung stattfindet — oberhalb der Meßkurve verlaufen. Dieses ist bei allen 16 in der Bogensäule aufgenommenen Linien der Fall. Ein Feldanteil der Anregung kann daher nur innerhalb der Fehlergrenzen existieren. Da für die Cd-Linie $\lambda = 3261{,}04$ Å bei einer Temperatur von 6000^0 abs. einer Intensitätssteigerung von 5% eine Temperaturerhöhung von 50^0 entspricht, die Fehlergrenze aber $< 5\%$ ist, so liegt die Elektronentemperatur um weniger als 50^0 über der Gastemperatur.

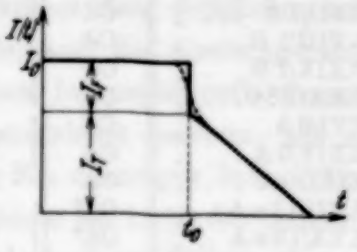


Fig. 9.

Verläuft die Verlängerungskurve unterhalb der Meßkurve, so ist ein Anteil an Feldanregung vorhanden. Die beschriebene Konstruktion gestattet seine Messung; den hierzu erforderlichen Nullpunkt t_0 gewinnt man aus den in der Bogensäule aufgenommenen Intensitätskurven durch Bestimmung des Zeitpunktes, an welchem die verlängerte Exponentialkurve die Anfangsintensität erreicht.

Die auf diesem Wege gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Linie Nr.	Element	Wellenlänge in Å	Anregungsspannung in Volt	Anteil der Feldanregung in % der Gesamtanregung
XV/1 A	Cd	3261	3,78	24
XVII/1 A . . .	Cd			27
XVIII/1 C . . .	Cd			29
XXIX/1 B . . .	Cd			22
XXXII/1 C. . .	Cd			27
XVI/3 A. . . .	Cd	3133	7,7	75
XXIV/3 A . . .	Cd			75
XIX/10 A . . .	Cd	2775	8,25	64
XXII/13 a A . .	Cd^+	2749	19,2	100
XXX/13 a A . .	Cd^+			100
XLII/4 C . . .	Zn	3076	4,0	28
XXXV/5 B . .	Zn	3072	8,15	46
XLII/5 C . . .	Zn			50

III. Diskussion der Ergebnisse.

Die Temperaturbestimmung von Ornstein[1]) und von v. Engel[2]) und Steenbeck haben es gestattet, die Überlegungen von Eggert[3]) und Saha[4]) über die Temperaturionisation und die von Compton[5]) über die Ionisation im Lichtbogen zur Deutung heranzuziehen. Ornstein[6]) führt eine Berechnung der Stromdichte durch; um Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhalten, muß er eine Erhöhung der Elektronendichte im Lichtbogen durch leicht ionisierbare Stoffe, die als Verunreinigungen in den Bogenelektroden enthalten sind, annehmen.

Mannkopff[7]) führt Bestimmungen des Ionisationsgrades und der Elektronentemperatur durch. Einige für diese Arbeit wichtige Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß für Anregung und Ionisation fast ausschließlich Elektronenstöße in Frage kommen und in der Bogensäule ein fast vollkommenes Temperaturgleichgewicht zwischen Elektronen- und Bogengas existiert, da die Elektronentemperatur nur um 10^0 bis 100^0 über

[1]) L. S. Ornstein, l. c. — [2]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, l. c. — [3]) J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919. — [4]) M. N. Saha, l. c. — [5]) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 266, 1923. — [6]) L. S. Ornstein, H. Brinkmann u. A. Beunes, ZS. f. Phys. **77**, 72, 1932. — [7]) R. Mannkopff II.

der Gastemperatur liegt. Da noch Annahmen über Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und Atomen in die Überlegung von Mannkopff eingehen, ist eine unmittelbare experimentelle Bestätigung wünschenswert.

Schon die ersten Beobachtungen von Mannkopff[1]) hatten wahrscheinlich gemacht, daß in der Bogensäule — nach vorsichtiger Schätzung, jedoch ohne photometrische Hilfsmittel — die Anregung zu mindestens 75% thermischer Natur ist. Die oben ausführlich besprochenen Messungen führen zu folgendem Ergebnis:

In der Säule des Bogens herrscht rein thermische Anregung. Denn wenn die Elektronentemperatur wesentlich über der Gastemperatur läge, so müßte mit Abschalten des Feldes die Temperatur des Elektronengases infolge ihrer geringen Halbwertszeit — auf Grund der Ausbeutebestimmungen zu $< 10^{-8}$ sec geschätzt[2]) — in sehr kurzer Zeit, verglichen mit der Abkühlungsgeschwindigkeit des Bogengases, auf die Gastemperatur sinken. Dieser Vorgang würde sich im zeitlichen Intensitätsverlauf einer Spektrallinie deutlich als Intensitätssprung bemerkbar machen, wie es z. B. vor der Kathode (s. Fig. 6c) der Fall ist. Ein derartiger Intensitätssprung ist, wenn überhaupt vorhanden, sicher kleiner als 1,5% der Gesamtintensität. Die in der Bogensäule gemachten Aufnahmen führen also zu dem Ergebnis, daß die Anregungstemperatur mit der Gastemperatur zusammenfällt. Da andererseits die Anregungstemperatur mit der Elektronentemperatur zusammenfallen sollte[2]) sind im Lichtbogen bei Atmosphärendruck Elektronentemperatur und Gastemperatur um weniger als 1,5% verschieden. Denn bei der betrachteten Linie ($\lambda = 3261$ Å) mit einer Anregungsspannung von 3,8 Volt und bei einer Gastemperatur von etwa 6000° abs. entspricht einer Intensitätsabnahme von 1,5% eine viel geringere Temperaturabnahme.

Auch chemische Vorgänge können, obwohl sie zuweilen eine Lichtanregung mit erheblicher Ausbeute hervorrufen[3]), einen etwa beim Abschalten der Spannung auftretenden Sprung der Strahlungsintensität nicht verdecken. Vielmehr läßt sich abschätzen, daß alle durch den Stomdurchgang angeregten Reaktionen in 10^{-8} sec nach Abschalten der Spannung abgelaufen sein müssen.

Völlig andere Verhältnisse als in der Bogensäule herrschen vor der Kathode. Die in diesem Gebiet aufgenommenen Intensitätskurven zeigen beim Abschalten des Feldes einen Intensitätssprung, dessen Größe mit der Anregungsspannung der untersuchten Linie steigt (s. Tabelle 3). Dieses

[1]) R. Mannkopff I. — [2]) R. Mannkopff II. — [3]) F. Haber u. W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922; H. Beutler u. M. Polanyi, ebenda **47**, 379, 1927.

Ergebnis ist unter Berücksichtigung der besonderen Verhältnisse in der Kathodenfallzone verständlich.

Eine Anregung durch im Felde beschleunigte Elektronen ist dann möglich, wenn die Elektronen auf ihrem Wege durch das Bogengas in einer mittleren freien Weglänge eine genügend große Potentialdifferenz durchfallen oder die notwendige Energie auf einer größeren Anzahl von mittleren freien Weglängen ansammeln können. In der Säule eines frei brennenden Lichtbogens wird dieser Vorgang vermutlich keine Rolle spielen, da die auf eine mittlere freie Weglänge entfallende Potentialdifferenz nur etwa 0,01 Volt beträgt und ein Energieaustausch[1]) schon nach wenigen Stößen wahrscheinlich ist.

Vor der Kathode dagegen ist die ganze durch den Kathodenfall bedingte Potentialdifferenz nach Langmuir[2]), K. T. Compton[3]) und Mackeown[4]) auf den Bruchteil einer mittleren freien Weglänge zusammengedrängt. Ein Elektron kann also hier in einer mittleren freien Weglänge die gesamte Kathodenfallenergie aufnehmen, d. h. es kann eine Anregung durch unmittelbar im Felde beschleunigte Elektronen erfolgen (Feldanregung). Eine Stütze für diese Ansicht ist — wie man bei jeder Bogenentladung[5]) leicht beobachten kann — das unverhältnismäßig intensive Auftreten hoch angeregter Linien vor der Kathode, welche, wie z. B. die Cd-Funkenlinie $\lambda = 2748{,}58$ Å mit 19,20 Volt Gesamtanregungsspannung, in der Säule nur sehr schwach erscheinen. Eine Messung für die Cd^+-Linie ergab, daß ihre Intensität dicht vor der Kathode mehr als das 30fache ihrer Säulenintensität war.

Nach Abschalten des Feldes brechen die Raumladungen vor der Kathode in weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ sec zusammen; diese obere Grenze läßt sich aus dem oben ausführlich behandelten Verlauf der Funkenlinie entnehmen. Zugleich mit dem Zusammenbruch der Raumladungen verschwindet aber auch die Stoßanregung vor der Kathode. Da die Gastemperatur gegenüber diesen Vorgängen sehr langsam abklingt, so spiegelt sich der Abschaltvorgang im zeitlichen Intensitätsverlauf einer Spektrallinie als Intensitätssprung. Durch einen Vergleich der Intensitäten vor und kurz nach Abschalten des Feldes sind die in der Tabelle 3 angeführten Zahlen gewonnen. Sie geben den prozentualen Anteil der Feldanregung an der Gesamtanregung. Diese Zahlen sind jedoch nur als untere Grenzen zu werten. Da außer von der

---

[1]) Literatur siehe bei R. Mannkopff II. — [2]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 735, 1923; Science **58**, 290, 1923. — [3]) K. T. Compton, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **46**, 1192, 1927. — [4]) S.-S. Mackeown, Phys. Rev. **34**, 611, 1929. — [5]) H. Nagaoka u. Y. Sugiura, Jap. Journal of Phys. **3**, 45, 1924.

Kathodenfallzone — die zu wenig ausgedehnt und daher nicht getrennt abzubilden ist — auch von einem Teil der Bogensäule Intensität auf den Spektrographenspalt fällt, die Säulenintensität aber beim Abschalten des Bogens keinen Sprung zeigt, so fallen die gemessenen Anteile der Feldanregung zu klein aus. Der hierdurch bedingte Fehler wird um so größer sein, je intensiver die untersuchte Linie in der Bogensäule erscheint, d. h. besonders bei den Resonanzlinien wird eine zu geringe Feldanregung gemessen. Der Wert dieser Ergebnisse liegt daher nicht in den absoluten Zahlenwerten, sondern in dem Nachweis, daß vor der Kathode im Gegensatz zur Säule eine erhebliche Feldanregung existiert.

IV. Vorgänge beim Wiederzünden des Bogens.

Einen Beitrag zu diesen Untersuchungen bildet der Intensitätsverlauf einiger Bogen- und Funkenlinien beim Einschalten des Feldes. Für diese Aufnahmen wurden aus schon oben erwähnten Gründen Lichtbogen und Unterbrecher in Serie geschaltet. Die Auswertung der erhaltenen Photometerkurven ist nach der bei den Ausschaltaufnahmen beschriebenen Methode durchgeführt.

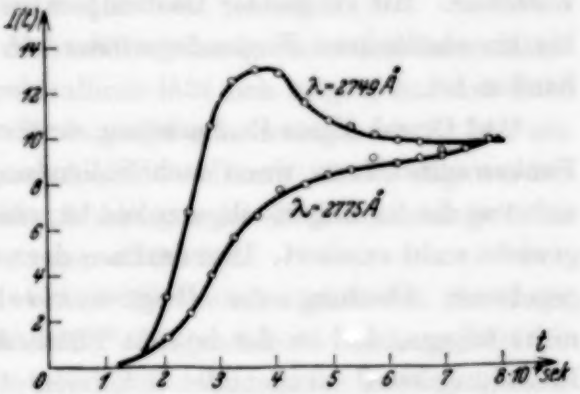


Fig. 10a.

Die Fig. 10a und 10b zeigen den Verlauf je einer Funkenlinie Cd^+, $\lambda = 2749$ Å und einer Bogenlinie Cd, $\lambda = 2775$ Å vor der Kathode (Fig. 10a) und in der Säule (Fig. 10b). Die Kurven sind mit isometrischer Intensitätskoordinate aufgetragen und so normiert, daß sie im letzten Meßpunkt gleiche Intensität haben; zu diesem Zeitpunkt ist auch — wie man aus dem Verlauf der Bogenspannung entnehmen kann — der Gleichgewichtszustand des brennenden Bogens angenähert erreicht.

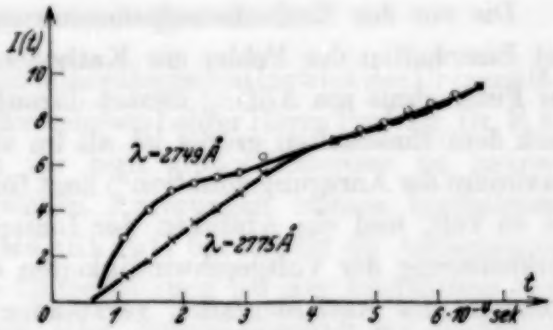


Fig. 10b.

Betrachtet man zunächst den Intensitätsverlauf in der Bogensäule, so fällt auf, daß die relative Intensität der Funkenlinie — besonders am Anfang — größer ist als die der Bogenlinie. Durch die Aufnahme beim

Abschalten des Bogens war bewiesen worden, daß in der Bogensäule im stationären Zustande ein thermisches Gleichgewicht existiert. Wenn nun auch bei den Einschaltaufnahmen sofort ein thermischer Gleichgewichtszustand vorliegen würde, so müßte bei niedriger Temperatur die relative Intensität der Funkenlinie zur Bogenlinie kleiner sein als bei höherer Temperatur. Nimmt man an, daß die Bogengastemperatur während der abgeschalteten Periode ($2 \cdot 10^{-3}$ sec) auf etwa 3000^0 abs. fällt, so müßte bei einer durch thermisches Gleichgewicht bedingten Anregung kurz nach Anlegen der Spannung die relative Intensität der Funkenlinie 10^{10} mal und noch bei 5000^0 abs. 100 mal kleiner sein als die der Bogenlinie. Die Meßkurven (Fig. 10b) zeigen jedoch ein völlig anderes Verhalten. Die relative Intensität der Funkenlinie ist am Anfang mehr als 10^{10} mal so groß, als sie bei thermischem Gleichgewichtszustand sein dürfte. Die Bogengastemperatur ist also niedriger, die Elektronentemperatur aber höher als im stationären Zustande. Mit steigender Gastemperatur sinkt die Elektronentemperatur, bis im stationären Zustande wieder ein thermisches Gleichgewicht vorhanden ist.

Auf Grund dieser Beobachtung muß man erwarten, daß im elektrischen Funken selbst dann, wenn nach Vollendung des Durchschlags die Spannung auf etwa die des Bogens abgesunken ist, ein vollständiges thermisches Gleichgewicht nicht existiert. Man darf aus der von J. Franck und A. v. Hippel[1]) gegebenen Deutung der Rogowskischen[2]) Oszillographenaufnahmen nicht folgern, daß in der letzten Phase der Oszillogramme, wo schon ein Entladungskanal ausgebildet ist, rein thermische Anregung im Sinne thermischen Gleichgewichts vorliegt.

Die vor der Kathode aufgenommenen Linien zeigen, daß sich sofort mit Einschalten des Feldes ein Kathodenfall ausbildet. Die Verstärkung der Funkenlinie am Anfang deutet darauf hin, daß der Kathodenfall kurz nach dem Einschalten größer ist als im stationären Zustande. Denn das Maximum der Anregungsfunktion[3]) liegt für die Funkenlinie Cd^+ $\lambda = 2749$ Å bei 45 Volt, und ein Absinken der Linienintensität kann nur durch eine Verkleinerung der Voltgeschwindigkeiten der Elektronen, d. h. durch eine Abnahme des Kathodenfalles, verstanden werden. Man muß bei dieser Betrachtung noch den Einfluß der Stromstärke, d. h. der Zahl der Elektronen, die zur Anregung dienen können, berücksichtigen. Da aber der Ionisationsgrad und damit die Stromstärke mit der Temperatur des Bogens steigt, so kann hierdurch nur ein Anstieg der Linienintensität bewirkt

[1]) J. Franck u. A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; vgl. auch A. v. Hippel, ebenda **80**, 39 ff., 1933. — [2]) W. Rogowski, Sommerfeld-Festschrift. Leipzig 1928. S. 189 ff. — [3]) K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931.

werden. Ein Abfall der Intensitäten vor der Kathode deutet daher unter den vorliegenden Bedingungen auf einen sinkenden Kathodenfall.

Zusammenfassung.

1. Auf Grund einer von R. Mannkopff angegebenen Methode wird die Trennung von Temperaturanregung und Feldanregung im elektrischen Lichtbogen durchgeführt. In der Säule des Bogens liegt — innerhalb der Fehlergrenzen — reine Temperaturanregung vor, vor der Kathode — im Gebiet des Kathodenfalles — wird ein Teil der Gesamtanregung durch Feldanregung hervorgerufen.

2. Mit einem Kathodenstrahloszillographen wird der Verlauf der Bogenspannung beim Abschalten des Stromes untersucht. Schaltet man Lichtbogen und Unterbrecher parallel, so sinkt die Spannung über den Elektroden in weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ sec auf Null; bei Serienschaltung erstreckt sich der Ausschaltvorgang über etwa $2 \cdot 10^{-4}$ sec.

3. Durch die mathematische Behandlung des gemessenen Intensitätsverlaufs einer hoch angeregten Spektrallinie läßt sich zeigen, daß das Feld vor der Kathode und damit jede Stoßanregung in weniger als $3 \cdot 10^{-5}$ sec nach Abschalten der Spannung verschwindet. Damit ist die angewandte Methode, die ein genügend schnelles Abklingen der Elektronentemperatur auf die Gastemperatur voraussetzt, gerechtfertigt.

4. Der Lichtbogen wird nach etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec neu gezündet. In dieser Zeit ist die Gastemperatur auf etwa 3000° abs. gesunken. Anfangs liegt die Elektronentemperatur wesentlich über der Gastemperatur; mit steigender Stromstärke sinkt die Elektronentemperatur, bis der Normalzustand und damit wieder thermisches Gleichgewicht hergestellt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. Goldschmidt möchte ich für sein großes Interesse an meinen Untersuchungen und seine zahlreichen Anregungen meinen herzlichsten Dank ausdrücken. Herrn Dr. R. Mannkopff bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben zu großem Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Mittel zur Beschaffung der Quarzoptik zum Spektographen.

Über die Rückwirkung der Strahlung bei der Streuung durch freie Elektronen.

Von **I. Waller** in Upsala.

(Eingegangen am 31. Mai 1933.)

Es wird die Streuung durch freie Elektronen nach der Strahlungstheorie von Dirac untersucht und insbesondere gezeigt, wie das klassische Dämpfungsglied quantenmechanisch zu erhalten ist.

Für die Diskussion über den Bereich der Verwendbarkeit der bisherigen Ansätze zur Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung und Materie dürfte es von Interesse sein, die Frage der Rückwirkung der Strahlung bei der Streuung durch freie geladene Partikel näher zu untersuchen. Es ist ja schon längst bekannt, daß die auf der Vorstellung von punktförmigen Ladungen aufgebauten Theorien eine konsequente Behandlung dieses Problems nicht ermöglichen. Es wurde aber im Falle gebundener Elektronen von Dirac[1]) und konsequenter und vollständiger von Weisskopf und Wigner[2]) sowie Weisskopf[3]) gezeigt, daß durch gewisse, natürlich erscheinende Kunstgriffe die bei der Behandlung des Rückwirkungsproblems nach der Diracschen Strahlungstheorie sonst auftretenden unendlichen Glieder sich vermeiden lassen, wodurch in diesem Falle eine Berechnung des quantenmechanischen Analogons zum klassischen Dämpfungsglied möglich wurde. Es wird hier versucht, diese Untersuchungen auf den Fall der Streuung durch freie Partikel zu erweitern[4]).

Wenn eine Punktladung der Masse m und der Ladung e unter der Wirkung einer periodischen elektrischen Kraft $A e^{-2\pi i \nu t}$ schwingt, gibt bekanntlich die klassische Theorie als Ausdruck der Elongation s der Partikel, vorausgesetzt, daß deren Geschwindigkeit klein ist im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit

$$s = -\frac{A e^{-2\pi i \nu t}}{1 + i\delta + \delta_2 + \cdots} \frac{e}{4\pi^2 m \nu^2}; \quad \delta = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 \nu}{m c^3}.$$

Die Berücksichtigung der klassischen Rückwirkung gibt in der Thomsonschen Streuformel ein Korrektionsfaktor $|1 + i\delta + \delta_2 + \cdots|^2$, das „Dämpfungsglied" $i\delta$ ist das erste Glied einer Reihenentwicklung, die nach Potenzen vom Elektroradius dividiert durch Wellenlänge fortschreitet.

---

[1]) P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927. — [2]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ebenda **63**, 54, 1930; **65**, 18, 1930. — [3]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. (5) **9**, 23, 1931. — [4]) In bezug auf die Intensitätskorrektion vgl. H. Casimir, ZS. f. Phys. **81**, 496, 1933.

§ 1. Wir betrachten zuerst den Fall, wo $h\nu_a/mc^2$ gegen Eins vernachlässigt werden kann, wenn ν_a die Frequenz der einfallenden Strahlung bedeutet, und wo ferner der Anfangsimpuls der Partikel gegen mc zu vernachlässigen ist. Die Hamiltonfunktion für Partikel + Feld, die nach der Diracschen Strahlungstheorie die Streuung bestimmt[1]), hat dann bei Vernachlässigung der Rückwirkung als wesentliche Glieder[2])

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + \sum_r N_r c \varkappa_r + \frac{1}{mc^2} \sum_{r \neq r'} \mu_r \mu_{r'} (\boldsymbol{s}_r \boldsymbol{s}_{r'}) e^{-\frac{2\pi i}{h}(\varkappa_r - \varkappa_{r'})\boldsymbol{x}} N_r^{1/2} (N_{r'} + 1)^{1/2} \Delta_r^- \Delta_{r'}^+. \quad (1)$$

m ist die Masse, $\boldsymbol{p}$ der Impuls der Partikel, N_r die Lichtquantenzahl für die r-te Fourierkomponente des Strahlungsfeldes, $\varkappa_r = \boldsymbol{n}_r h\nu_r/c$ der Impuls dieser Quanten, ν_r deren Frequenz, $\boldsymbol{n}_r$ deren Richtung, während $\boldsymbol{s}_r$ ihre Polarisationsrichtung bestimmt, so daß $\boldsymbol{n}_r \boldsymbol{s}_r = \varkappa_r \boldsymbol{s}_r = 0$. $\boldsymbol{x}$ ist der Lagevektor im Raume, Δ_r^- und Δ_r^+ Operatoren, die auf die entsprechende Schrödingerfunktion $\psi(\boldsymbol{x}, N_1 \ldots N_r \ldots)$ so wirken, daß N_r in $N_r - 1$ bzw. $N_r + 1$ übergeführt wird. Schließlich ist

$$\mu_r = \left(\frac{e^2 h \nu_r}{2\pi c \sigma_r}\right)^{1/2}, \quad (1')$$

wobei $\sigma_r \, \mathrm{d}\nu_r \, \mathrm{d}w_r$ die Zahl der Lichtquanten bestimmter Polarisation gibt, deren ν_r in $\mathrm{d}\nu_r$, und $\boldsymbol{n}_r$ in $\mathrm{d}\omega_r$ fällt. Das letzte Glied in (1) ist dasjenige Wechselwirkungsglied von Partikel und Strahlung, das in der Terminologie von Dirac „true scattering" ergibt; zu erwarten ist, daß daraus auch das klassische Dämpfungsglied folgt. Führt man in gewöhnlicher Weise statt $\boldsymbol{x}$ die Variable $\boldsymbol{p}$ ein, wird die entsprechende Wellengleichung

$$-\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E_p + \sum_r N_r c \varkappa_r\right] \psi(\boldsymbol{p}, N) = \frac{1}{mc^2} \sum_{r \neq r'} \mu_r \mu_{r'} \boldsymbol{s}_r \boldsymbol{s}_{r'} N_r^{1/2} (N_{r'} + 1)^{1/2} \psi(\boldsymbol{p} + \varkappa_r - \varkappa_{r'}, N'), \quad (2)$$

wobei das Zahlensystem N' aus N dadurch folgt, daß N_r mit $N_r - 1$, und $N_{r'}$ mit $N_{r'} + 1$ ersetzt wird. Ferner ist $E_p = p^2/2m$. $|\psi(\boldsymbol{p}N)|^2 \, \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ gibt die Wahrscheinlichkeit für den durch das Element $\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ des Impulsraumes der Partikel und das Zahlensystem N für die Lichtquanten gekennzeichneten Zustand des Systems.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927. — [2]) I. Waller, ZS. f. Phys. **58**, 75, 1929.

Für $t = 0$ soll nur die Fourierkomponente α Lichtquanten enthalten; deren Anzahl sei N_α. Ferner soll sich die Partikel in der Nähe des Punktes $x = 0$ befinden. Wir setzen

$$\psi(p\,N_\alpha)_{t=0} = a_p; \quad \int |a_p|^2 \,\mathrm{d}\,p = 1. \tag{3}$$

Neben dem „Anfangszustand" $(p\,N_\alpha)$ berücksichtigen wir nur solche Zustände (Endzustände) $(p + \varkappa_\alpha - \varkappa_\beta,\ N_\alpha - 1,\ 1_\beta)$, die durch Verschwinden eines Quants α und Entstehen eines anderen Quants β unter entsprechender Impulsänderung der Partikel entstehen. Dann folgt aus (2) das Gleichungssystem

$$-\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E_p + N_\alpha c\varkappa_\alpha\right]\psi(p\,N_\alpha) = \frac{1}{mc^3}\sum_\beta \mu_\alpha \mu_\beta s_\alpha s_\beta N_\alpha^{1/2}\,\psi(p + \varkappa_\alpha - \varkappa_\beta,\ N_\alpha - 1,\ 1_\beta), \tag{4a}$$

$$-\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E_{p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta} + (N_\alpha - 1)c\varkappa_\alpha + c\varkappa_\beta\right]\psi(p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta,\ N_\alpha-1,\ 1_\beta) = \frac{1}{mc^2}\mu_\alpha\mu_\beta s_\alpha s_\beta N_\alpha^{1/2}\,\psi(p\,N_\alpha) + \frac{1}{mc^2}\sum_{\beta'}\mu_\beta\mu_{\beta'}s_\beta s_{\beta'}\,\psi(p + \varkappa_\alpha - \varkappa_{\beta'},\ N_\alpha - 1,\ 1_{\beta'}). \tag{4b}$$

Mit Vernachlässigung der Rückwirkung folgt die Streuung bei Nullsetzen der rechten Seite in (4a) und das letzte Glied in (4b).

Zur approximativen Lösung von (4) machen wir den Ansatz

$$\psi(p\,N_\alpha) = a(p)\,e^{\frac{2\pi i}{h}(ih\Gamma - E_p - N_\alpha c\varkappa_\alpha)t} \tag{5}$$

mit

$$\Gamma = \Gamma_a + i\Gamma_b, \quad \Gamma_a > 0, \tag{5'}$$

so daß $|\psi(pN_\alpha)|^2$ wie $e^{-4\pi\Gamma_a t}$ abklingt. Wir setzen bei der Rechnung voraus, daß Γ eine kleine Größe ist und berechnen erst zum Schluß Γ. Ferner setzen wir (A ist eine zu bestimmende Konstante)

$$\psi(p + \varkappa_\alpha - \varkappa_\beta,\ N_\alpha - 1,\ 1_\beta) = -A\frac{\mu_\alpha\mu_\beta s_\alpha s_\beta}{mc^3}N_\alpha^{1/2}\,\psi(p\,N_\alpha)\,\frac{1 - e^{-2\pi i(\gamma + i\Gamma)t}}{h(\gamma + i\Gamma)} \tag{6}$$

mit

$$h\gamma = E_{p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta} + c\varkappa_\beta - E_p - c\varkappa_\alpha. \tag{6'}$$

Betreffs dieses Ansatzes ist zu bemerken, daß mit Einführung von (5) in (4b) und Integration von (4b) bei Vernachlässigung des letzten Gliedes

gerade (6) mit $A = 1$ folgt. Einsetzen von (6) gibt für das letzte Glied in (4b)

$$- A \frac{\mu_\alpha \mu_\beta}{m c^2} N_\alpha^{1/2} \psi(\rho N_\alpha) \sum_{\beta'} \mu_{\beta'}^2 (\mathfrak{s}_\beta \mathfrak{s}_{\beta'}) (\mathfrak{s}_{\beta'} \mathfrak{s}_\alpha) \frac{1 - e^{-2\pi i(\gamma' + i\Gamma)t}}{h(\gamma' + i\Gamma)}, \quad (7)$$

wobei γ aus γ' durch Ersetzen von β mit β' folgt. Die Summe in (7) läßt sich schreiben

$$\int\int \sigma_{\beta'} \mu_{\beta'}^2 \frac{1 - e^{-2\pi i(\gamma' + i\Gamma)t}}{h(\gamma' + i\Gamma)} \sum_{\mathfrak{s}_{\beta'}} (\mathfrak{s}_\beta \mathfrak{s}_{\beta'}) (\mathfrak{s}_{\beta'} \mathfrak{s}_\alpha) \, \mathrm{d}\omega_{\beta'} \, \mathrm{d}\nu_{\beta'}. \quad (8)$$

Die Summe in bezug auf $\mathfrak{s}_{\beta'}$ bedeutet die Summation in bezug auf zwei gegeneinander und zu $\mathfrak{n}_{\beta'}$ senkrechte Polarisationsrichtungen. Im Sinne der Diracschen Theorie wäre eigentlich in bezug auf $\nu_{\beta'}$ von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren. Gemäß (1′) ist aber dieses Integral divergent. Wir suchen nun in entsprechender Weise, wie Weisskopf und Wigner es für gebundene Elektronen gemacht haben, dem Integral einen Sinn beizulegen.

Zunächst machen wir die formale Veränderung, daß γ' statt $\nu_{\beta'}$ als Integrationsvariable eingeführt wird. Dabei ist zu bemerken, daß in unserer nichtrelativistischen Näherung $\frac{\mathrm{d}\gamma'}{\mathrm{d}\nu_{\beta'}} = 1$ ist. Nun berücksichtigen wir nur ein Integrationsgebiet $\Gamma_b - \varepsilon$ bis $\Gamma_b + \varepsilon$ in der Nähe von $\gamma' = 0$, das groß ist gegenüber Γ_a, aber doch genügend klein, damit die von γ' (bzw. $\nu_{\beta'}$) abhängigen Faktoren im Integral mit Ausnahme des $\gamma' + i\Gamma$ als Nenner enthaltenden Bruches als Konstante betrachtet werden können, dem Wert $\gamma' = 0$ entsprechend. Für hinreichend große t können wir das Integral vom erwähnten Bruche mit ihrem Grenzwert für $\varepsilon \to \infty$ ersetzen

$$\lim_{\varepsilon \to \infty} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{1 - e^{-2\pi i(\gamma' + i\Gamma)t}}{h(\gamma' + i\Gamma)} = \frac{i\pi}{h}. \quad (9)$$

Mit Beachtung von (1′) folgt so für (8)

$$i \frac{e^2}{2c} \int \nu_{\beta'} \sum_{\mathfrak{s}_{\beta'}} (\mathfrak{s}_\beta \mathfrak{s}_{\beta'}) (\mathfrak{s}_{\beta'} \mathfrak{s}_\alpha) \, \mathrm{d}\omega_{\beta'},$$

wobei der Integrand für $\gamma' = 0$ zu nehmen ist. $\gamma' = 0$ enthält offenbar die Comptonschen Energie- und Impulsgleichungen für einen Streuprozeß, in unserer Näherung folgt $\nu_{\beta'} = \nu_\alpha$. Das Integral kann etwa so berechnet werden, daß man ein rechtwinkliges Koordinatensystem einführt. Der Winkel von $\mathfrak{n}_{\beta'}$ mit der z-Richtung sei ϑ, der Winkel der Projektion von $n_{\beta'}$ auf die xy-Ebene mit der x-Richtung sei φ. Für $\mathfrak{s}_{\beta'}$ können wir dann die Einheitsvektoren mit den Komponenten $-\cos\vartheta\cos\varphi$, $-\cos\vartheta\sin\varphi$,

sin ϑ bzw. $-\sin\varphi$, $\cos\varphi$, 0 wählen. Mit $\mathrm{d}\omega_{\beta'} = \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$ folgt dann

$$\int \sum_{s_{\beta'}} (\mathfrak{s}_\beta \mathfrak{s}_{\beta'})\,(\mathfrak{s}_{\beta'} \mathfrak{s}_\alpha)\,\mathrm{d}\omega_{\beta'} = \mathfrak{s}_\alpha \mathfrak{s}_\beta \frac{8\pi}{3}$$

und schließlich für (7)

$$-i\delta A \mu_\alpha \mu_\beta \mathfrak{s}_\alpha \mathfrak{s}_\beta N_\alpha^{1/2} \psi(\mathfrak{p} N_\alpha) \tag{10}$$

mit

$$\delta = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 \nu_\alpha}{m c^3}. \tag{10'}$$

Einführung von (6) und (10) in (4b) gibt unter Berücksichtigung von (5)

$$A = \frac{1}{1 + i\delta}. \tag{11}$$

Wegen der approximativen Integration müssen wir bei δ wenigstens mit einem zu Γ proportionalen Fehler rechnen.

Setzen wir

$$\mathfrak{p}' = \mathfrak{p} + \mathfrak{x}_\alpha - \mathfrak{x}_\beta,$$

so gibt

$$|\psi(\mathfrak{p}', N_\alpha - 1, 1_\beta)|^2\,\mathrm{d}\mathfrak{p}'\,\sigma_\beta\,\mathrm{d}\omega_\beta\,\mathrm{d}\nu_\beta$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, zur Zeit ein gestreutes Lichtquant der Polarisation $\mathfrak{s}_\beta$ in $\mathrm{d}\omega_\beta\,\mathrm{d}\nu_\beta$ und die Partikel in $\mathrm{d}\mathfrak{p}'$ zu finden. Ebenso gibt

$$|\psi(\mathfrak{p} + \mathfrak{x}_\alpha - \mathfrak{x}_\beta, N_\alpha - 1, 1_\beta)|^2\,\mathrm{d}\mathfrak{p}\,\sigma_\beta\,\mathrm{d}\omega_\beta\,\mathrm{d}\nu_\beta$$

$$= \frac{N_\alpha \mu_\alpha^2 \mu_\beta^2 (\mathfrak{s}_\alpha \mathfrak{s}_\beta)^2}{m^2 c^4} \frac{|a(p)|^2}{|1 + i\delta|^2} \left| \frac{e^{-2\pi\Gamma_a t} - e^{-2\pi i(\gamma - \Gamma_b)t}}{h(\gamma - \Gamma_b + i\Gamma_a)} \right|^2 \mathrm{d}\mathfrak{p}\,\sigma_\beta\,\mathrm{d}\omega_\beta\,\mathrm{d}\nu_\beta \tag{12}$$

die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozeß, wobei die Partikel $\mathrm{d}\mathfrak{p}$ verläßt und ein Streuquant der erwähnten Art entsteht. Integration in bezug auf ν_β gibt die Wahrscheinlichkeit, daß die Partikel $\mathrm{d}\mathfrak{p}$ verläßt und ein Streuquant in $(\mathfrak{s}_\beta, \mathrm{d}\omega_\beta)$ zu finden ist. Dieses Integral berechnen wir in derselben Weise wie das Integral (8); da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{e^{-2\pi\Gamma_a t} - e^{-2\pi i(\gamma - \Gamma_b)t}}{h(\gamma - \Gamma_b + i\Gamma_a)} \right|^2 \mathrm{d}\gamma = \frac{\pi(1 - e^{-4\pi\Gamma_a t})}{h^2 \Gamma_a}, \tag{13}$$

folgt dafür

$$\frac{N_\alpha \mu_\alpha^2 \mu_\beta^2 \sigma_\beta (\mathfrak{s}_\alpha \mathfrak{s}_\beta)^2}{m^2 c^4} \frac{|a(\mathfrak{p})|^2}{|1 + i\delta|^2} \frac{\pi(1 - e^{-4\pi\Gamma_a t})}{h^2 \Gamma_a} \mathrm{d}\mathfrak{p}\,\mathrm{d}\omega_\beta \tag{13'}$$

mit $\nu_\beta = \nu_\alpha$. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Streuquants $(\mathfrak{s}_\beta\,\mathrm{d}\omega_\beta)$ zur Zeit t finden wir durch Integration in bezug auf $\mathfrak{p}$,

diese Integration gibt $\int |a(\boldsymbol{p})|^2 \,\mathrm{d}\boldsymbol{p} = 1$. Die wahrscheinliche Zahl der pro Zeiteinheit entsandten Quanten folgt durch Derivation in bezug auf t. Multiplikation mit $h\nu_\beta/R^2 \,\mathrm{d}\omega_\beta$ gibt dann die wahrscheinliche Intensität I im Abstand R der in der Richtung $\boldsymbol{n}_\beta$ entsandten Strahlung der Polarisation $\boldsymbol{s}_\beta$ (zur Zeit $t' = t + R/c$).

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{(\boldsymbol{s}_\alpha \boldsymbol{s}_\beta)^2}{(1 + i\delta)^2} e^{-4\pi\Gamma_a t}, \tag{14}$$

wobei

$$I_0 = \frac{h \nu_a^3 N_a}{c^2 \sigma_a} \tag{14'}$$

die Intensität der einfallenden Strahlung ist. (14) stellt bis auf den Faktor $e^{-4\pi\Gamma_a t}$, der die Abklingung des Anfangszustandes ergibt, das klassische Ergebnis dar. Bei konstanter Intensität I_0 und bei der Streuung durch eine annähernd konstante Zahl von Partikeln fällt dieser Faktor weg.

Zur Berechnung von Γ führen wir (6) und (11) sowie (5) in (4a) ein. Dann folgt

$$ih\Gamma = \frac{N_a \mu_a^2}{m^2 c^4} \sum_\beta \mu_\beta^2 (\boldsymbol{s}_\alpha \boldsymbol{s}_\beta)^2 \frac{1 - e^{-2\pi i(\gamma + i\Gamma)t}}{h(\gamma + i\Gamma)} \cdot \frac{1}{1 + i\delta}. \tag{15}$$

Umformung in Integral und Ausführung der Integration in bezug auf ν_β in derselben Art wie bei (8) gibt

$$ih\Gamma = \frac{N_a \mu_a^2}{m^2 c^4} \frac{(\sigma_\beta \mu_\beta^2)}{1 + i\delta} \cdot \frac{i\pi}{h} \int \mathrm{d}\omega_\beta \sum_{s_\beta} (\boldsymbol{s}_\alpha \boldsymbol{s}_\beta)^2.$$

Das Integral hat den Wert $8\pi/3$, so daß, wenn

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_0 &= \frac{I_0}{h\nu_a} \frac{2e^4}{3m^2c^4}, \\ \Gamma_a &= \frac{\Gamma_0}{1 + \delta^2}, \quad \Gamma_b = \frac{\delta\Gamma_0}{1 + \delta^2}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$4\pi\Gamma_a e^{-4\pi\Gamma_a t} \,\mathrm{d}t$ gibt die Abnahme der Wahrscheinlichkeit für den Anfangszustand im Zeitelement $(t, t + \mathrm{d}t)$; dies soll gleich der Zunahme der Wahrscheinlichkeit für die Endzustände im selben Zeitelement sein, d. h. gleich (13'), integriert in bezug auf $\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ und $\mathrm{d}\omega_\beta$ und differenziert in bezug auf t, sein. Man sieht leicht, daß dies der Fall ist.

Γ_b repräsentiert eine Verschiebung der Comptonlinie; doch läßt sich, wie aus der vollständigeren Berechnung in § 2 folgt, theoretisch wenig über die Größe der Verschiebung sagen. Wenn Γ_0 genügend klein ist, wird auch Γ beliebig klein.

Die approximative Ausführung der Integrationen in bezug auf v_β führt in jedes der betreffenden Integrale (insbesondere in den Wert von δ) einen Fehler proportional Γ ein. Bei Γ ist also wenigstens mit einem Fehler proportional Γ^2 zu rechnen.

§ 2. Es soll nun dasselbe Problem mit Anwendung der relativistischen Wellengleichungen des Elektrons von Dirac behandelt werden. Ich betrachte also das Problem von Klein und Nishina[1]) bei Berücksichtigung der Rückwirkung. Ich knüpfe dabei an diejenige Behandlung der Streuung durch freie Elektronen an, die ich früher gegeben habe[2]). Die Lösungen der Diracschen Gleichungen für freie Elektronen werden in der Form

$$\psi^k(\boldsymbol{p}\,\boldsymbol{x}) = u^k(\boldsymbol{p})\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E^k t - \boldsymbol{p}\boldsymbol{x})t}, \quad k = 1, 2, 3, 4$$

geschrieben, mit

$$E^1 = E^2 = c\sqrt{m^2 c^2 + \boldsymbol{p}^2}, \quad E^3 = E^4 = -c\sqrt{m^2 c^2 + \boldsymbol{p}^2}$$

und der Normierung

$$u^k(\boldsymbol{p})\, u^{k'}(\boldsymbol{p}) = h^{-3}\,\delta(k - k').$$

Die Diracsche Strahlungstheorie gibt dann für das aus Elektron + Feld bestehende System

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E^l_{\boldsymbol{p}} + \sum_r N_r c \varkappa_r\right]\Phi^l(\boldsymbol{p}, N)$$
$$= \sum_r \sum_k \mu_r \left[N_r^{1/2}\, s_r\, A^{l\boldsymbol{p}}_{k\,\boldsymbol{p}+\varkappa_r}\Phi^k(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}_r, N')\right.$$
$$\left. + (N_r+1)^{1/2}\, s_r\, A^{l\boldsymbol{p}}_{k\,\boldsymbol{p}-\varkappa_r}\Phi^k(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}_r, N'')\right], \quad (17)$$

wobei N' bzw. N'' aus N durch Ersetzen von N_r durch $N_r - 1$ bzw. $N_r + 1$ folgen. Ferner ist (gegenüber l. c. ist h^3 in $\boldsymbol{A}$ einbezogen)

$$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{p}'\,l}_{\boldsymbol{p}\,k} = h^3\,\mu^{*l}(\boldsymbol{p}')\,\varrho_1\,\sigma\,u^k(\boldsymbol{p}). \quad (17')$$

Im übrigen sind die Bezeichnungen dieselben wie in § 1. Wir berücksichtigen nun folgende Zustände des Systems:

Anfangszustand:	$(l_1, \boldsymbol{p}, N_a)$,	$l_1 = 1, 2.$
Endzustand:	$(l_2, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_a - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_a - 1, 1_\beta)$,	$l_2 = 1, 2.$
Zwischenzustände I:	$(k_1, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_a, N_a - 1)$,	$k_1 = 1, 2, 3, 4,$
	$(k_2, \boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_a, 1_\beta)$,	$k_2 = 1, 2, 3, 4.$
Zwischenzustände II:	$(k_3, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_a, N_a - 1)$,	$k_3 = 1, 2, 3, 4.$
	$(k_4, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_a - \boldsymbol{\varkappa}_\beta - \boldsymbol{\varkappa}_{\beta'}, N_a - 1, 1_\beta, 1_{\beta'})$,	$k_4 = 1, 2, 3, 4.$

[1]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1928. — [2]) I. Waller, ebenda **61**, 837, 1930. Im folgenden als l. c. zitiert. Betreffs des Zusammenhanges mit der Diracschen Theorie des Positrons vgl. das dort Gesagte.

Der Endzustand entsteht zunächst aus dem Anfangszustand, wo sich das Elektron in dem durch den Index l_1 und den Impuls $\boldsymbol{p}$ angegebenen Zustand befindet, und die Lichtquantenzahl wie in § 1 N_α ist, durch Absorption eines Quants α und Emission eines Quants β, wobei, je nachdem Absorption oder Emission zuerst geschieht, der Prozeß über den ersten oder den zweiten Zwischenzustand I verläuft. Zur Berechnung der Rückwirkung ist zunächst der Prozeß zu berücksichtigen, wobei aus einem Endzustand

$$(l_2', \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_{\beta'}, N_\alpha - 1, 1_{\beta'})$$

ein neuer Endzustand

$$(l_2, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_\alpha - 1, 1_\beta)$$

dadurch entsteht, daß das Quant β' absorbiert und β emittiert wird; je nachdem, ob dabei Absorption oder Emission zuerst geschieht, kommt der erste oder der zweite Zwischenzustand II in Betracht. Für Anfangs- und Endzustände sind nur Elektronenzustände positiver Energie zugelassen; für die Zwischenzustände müssen bekanntlich auch solche negativer Energie berücksichtigt werden.

Unter alleiniger Berücksichtiung der angegebenen Zustände folgt aus (17) das folgende System von Gleichungen:

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E_p + N_\alpha c \varkappa_\alpha\right] \Phi^{l_1}(\boldsymbol{p}\, N_\alpha)$$

$$= \sum_{k_1} \mu_\alpha N_\alpha^{1/2} s_\alpha A^{l_1 \boldsymbol{p}}_{k_1 \boldsymbol{p} + \varkappa_\alpha} \Phi^{k_1}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha, N_\alpha - 1)$$

$$+ \sum_\beta \sum_{k_2} \mu_\beta s_\beta A^{l_1 \boldsymbol{p}}_{k_2 \boldsymbol{p} - \varkappa_\beta} \Phi^{k_2}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_\alpha, 1_\beta), \qquad (18\,\mathrm{a})$$

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E^{k_1}_{\boldsymbol{p} + \varkappa_\alpha} + (N_\alpha - 1) c \varkappa_\alpha\right] \Phi^{k_1}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha, N_\alpha - 1)$$

$$= \sum_{l_1} \mu_\alpha N_\alpha^{1/2} s_\alpha A^{k_1 \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha}_{l_1, \boldsymbol{p}} \Phi^{l_1}_{\boldsymbol{p} N_\alpha}$$

$$+ \sum_\beta \sum_{l_2} \mu_\beta s_\beta A^{k_1 \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha}_{l_2, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_\beta} \Phi^{l_2}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_\alpha - 1, 1_\beta), \qquad (18\,\mathrm{b})$$

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + E^{k_2}_{\boldsymbol{p} - \varkappa_\beta} + N_\alpha c \varkappa_\alpha + c \varkappa_\beta\right] \Phi^{k_2}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_\alpha, 1_\beta)$$

$$= \sum_{l_1} \mu_\beta s_\beta A^{k_2 \boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_\beta}_{l_\alpha \boldsymbol{p}} \Phi^{l_1}(\boldsymbol{p}\, N_\alpha)$$

$$+ \sum_{l_2} \mu_\alpha N_\alpha^{1/2} s_\alpha A^{k_2 \boldsymbol{p} - \boldsymbol{\varkappa}_\beta}_{l_2, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_\beta} \Phi^{l_2}(\boldsymbol{p} + \boldsymbol{\varkappa}_\alpha - \boldsymbol{\varkappa}_\beta, N_\alpha - 1, 1_\beta), \qquad (18\,\mathrm{c})$$

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}+E^{l_2}_{\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}+(N_\alpha-1)c\varkappa_\alpha+c\varkappa_\beta\right]\Phi^{l_2}(\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta,N_\alpha-1,1_\beta)$$
$$=\sum_{k_1}\mu_\beta s_\beta A^{l_2\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}_{k_1,\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha}\Phi^{k_1}(\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha,N_\alpha-1)$$
$$+\sum_{k_2}\mu_\alpha N_\alpha^{1/2}s_\alpha A^{l_2\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}_{k_2,\mathfrak{p}-\varkappa_\beta}\Phi^{k_2}(\mathfrak{p}-\varkappa_\beta,N_\alpha,1_\beta)$$
$$+\sum_{\beta'}\sum_{k_3}\mu_{\beta'}s_{\beta'}A^{l_2\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}_{k_3\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'},}\Phi^{k_3}(\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta$$
$$-\varkappa_{\beta'},N_\alpha-1,1_\beta,1_{\beta'}),\quad(18\,\mathrm{d})$$

$$\left[\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}+E^{k_3}_{\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'}}+(N_\alpha-1)c\varkappa_\alpha+c\varkappa_\beta+c\varkappa_{\beta'}\right]\Phi^{k_3}(\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha$$
$$-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'},N_\alpha-1,1_\beta.1_{\beta'})$$
$$=\sum_{l_2'}\mu_\beta s_\beta A^{k_3\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'}}_{l_2'\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'}}\Phi^{l_2'}(\mathfrak{p}+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'},N_\alpha-1,1_{\beta'}).\quad(18\,\mathrm{e})$$

Zur approximativen Integration machen wir den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned}\Phi^{l_1}(\mathfrak{p}\,N_\alpha)&=Q^{l_1}_{\mathfrak{p}}e^{\frac{2\pi i}{h}(ih\Gamma^{l_1}-E_{\mathfrak{p}}-N_\alpha c\varkappa_\alpha)t},\\ \Gamma^{l_1}&=\Gamma^{l_1}_a+i\Gamma^{l_1}_b.\end{aligned}\right\}\qquad(19)$$

Bei der Bestimmung der Wellenfunktionen für die Zwischenzustände kommen die Anfangswahrscheinlichkeiten ($t=0$) dieser Zustände in Betracht. Am natürlichsten ist es, diese gleich Null anzunehmen. Wir werden aber hier, um die Formeln zu kürzen, Zusatzglieder vernachlässigen, die „freien Schwingungen" dieser Zwischenzustände (rechte Glieder in den entsprechenden Gleichungen gleich Null) entsprechen, und sehen deshalb von der Erfüllung dieser Anfangsbedingung ab. Bei der Behandlung der Streuung ohne Rückwirkung sind diese Zusatzglieder belanglos und es läßt sich hier wie dort ihre Vernachlässigung gewissermaßen rechtfertigen, wenn nur die Energiegleichung annähernd erfüllende Endzustände berücksichtigt werden. Beim Endzustand ist aber die Anfangsbedingung $\Phi=0$ zu berücksichtigen.

Das letzte Glied in jeder der Gleichungen (18b) und (18c) bezieht sich auf die Rückwirkung. Wir vernachlässigen zunächst diese Glieder. Wir führen (19) in (18b) und (18c) ein, integrieren diese Gleichungen in der eben erwähnten Weise und führen die Ergebnisse in (18d) ein. Die übrigbleibenden zwei ersten Glieder auf der rechten Seite dieser Gleichung geben dann

$$\mu_\alpha\mu_\beta N_\alpha^{1/2}\sum_{l_1}B^{l_2\beta}_{l_1\alpha}\Phi^{l_1}(\mathfrak{p}\,N_\alpha)\qquad(20)$$

mit

$$B_{l_1\alpha}^{l_2\beta} = \mathring{B}_{l_1\alpha}^{l_2\beta} \tag{20'}$$

und mit $E_p = |E_p^{l_1}|$

$$\mathring{B}_{l_1\alpha}^{l_2\beta} = \sum_{k=1}^{4}\left[\frac{\left(s_\beta A_{k\,p+\varkappa_\alpha}^{l_2\,p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}\right)\left(s_\alpha A_{l_1\,p}^{k\,p+\varkappa_\alpha}\right)}{ih\Gamma^{l_1}+E_{p+\varkappa_\alpha}^{k}-E_p-c\varkappa_\alpha}\right.$$
$$\left.+\frac{\left(s_\alpha A_{k\,p-\varkappa_\beta}^{l_2\,p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}\right)\left(s_\beta A_{l_1\,p}^{k\,p-\varkappa_\beta}\right)}{ih\Gamma^{l_1}+E_{p-\varkappa_\beta}^{k}+c\varkappa_\beta-E_p}\right]. \tag{20''}$$

Integration von (18d) gibt dann

$$\Phi^{l_2}(p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta,\ N_\alpha-1,1_\beta)$$
$$=\mu_\alpha\mu_\beta N_\alpha^{1/2}\sum_{l_1}B_{l_1\alpha}^{l_2\beta}\Phi^{l_1}(p\,N_\alpha)\,\frac{1-e^{-2\pi i(\gamma+i\Gamma_{l_1})t}}{h(\gamma+i\Gamma^{l_1})}, \tag{21}$$

wobei γ wieder durch (6′) definiert ist.

Zur Integration bei Berücksichtigung der Rückwirkungsglieder machen wir einen Ansatz der Form (21) mit vorläufig unbestimmtem Wert von $B_{l_1\alpha}^{l_2\beta}$. Führen wir dann (21) in das letzte Glied von (18b) ein, so folgt dafür nach denselben Prinzipien, die in § 1 zur Verwendung kamen, der Ausdruck

$$i\pi\mu_\alpha N_\alpha^{1/2}\sum_{l_2}\sum_{l_1}\Phi^{l_1}(p\,N_\alpha)\int_{\gamma=0}\mathrm{d}\,\omega_\beta\,\frac{\sigma_\beta\mu_\beta^3}{h\Delta_\beta}\sum_{s_\beta}s_\beta A_{l_2,p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}^{k_1\,p+\varkappa_\alpha}B_{l_1\alpha}^{l_2\beta}. \tag{22}$$

Dabei ist zu bemerken, daß hier

$$\frac{\mathrm{d}\,\gamma}{\mathrm{d}\,\nu_\beta}=\Delta_\beta\quad\text{mit}\quad\Delta_\beta=1-\frac{c}{E_{\bar p}}\bar p\,n_\beta,\quad\bar p=p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta.$$

Wir integrieren nun (18b) und führen das Ergebnis auf der rechten Seite von (18d) ein. Ferner setzen wir (21) in (18e) ein, integrieren diese Gleichung und führen das Ergebnis in (18d) ein. Nach erfolgter Summation in bezug auf β' haben wir auf der rechten Seite von (18d) das Glied (20) und daneben das Zusatzglied

$$i\pi\mu_\alpha\mu_\beta N_\alpha^{1/2}\sum_{l_1}\Phi^{l_1}(p\,N_\alpha)\,\varepsilon_{l_1\alpha}^{l_2\beta} \tag{23}$$

mit

$$\varepsilon_{l_1\alpha}^{l_2\beta}=\int_{\gamma'=0}\mathrm{d}\,\omega_{\beta'}\sum_{s_{\beta'}}\frac{\mu_{\beta'}^3\sigma_{\beta'}}{h\Delta_{\beta'}}\sum_{l_2'}C_{l_2'\beta'}^{l_2\beta}B_{l_1\alpha}^{l_2'\beta'} \tag{24}$$

und

$$C^{l_2\beta}_{l_2'\beta'} = \sum_{k'=1}^{4}\left[\frac{\left(s_\beta A^{l_2 p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}_{k' p+\varkappa_\alpha}\right)\left(s_{\beta'} A^{k' p+\varkappa_\alpha}_{l_2' p+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'}}\right)}{E^{k'}_{p+\varkappa_\alpha}-E_p-c\varkappa_\alpha}\right.$$

$$\left.+\frac{\left(s_{\beta'} A^{l_2 p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta}_{k' p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'}}\right)\left(s_\beta A^{k' p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'}}_{l_2' p+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'}}\right)}{E^{k'}_{p+\varkappa_\alpha-\varkappa_\beta-\varkappa_{\beta'}}+c\varkappa_\beta-E^{l_2'}_{p+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'}}}\right]. \tag{25}$$

Führen wir nun auf der linken Seite von (18d) (21) ein, sieht man, daß bei unabhängigen $Q^{(1)}$ und $Q^{(2)}$ gelten muß

$$B^{l_2\beta}_{l_1\alpha} = \dot{B}^{l_2\beta}_{l_1\alpha} + i\pi\int_{\gamma'=0} d\omega_{\beta'}\frac{\mu^2_{\beta'}\sigma_{\beta'}}{h\Delta_{\beta'}}\sum_{s_{\beta'}}\sum_{l_2'} C^{l_2\beta}_{l_2'\beta'} B^{l_2'\beta'}_{l_1\alpha}. \tag{26}$$

Auf die allgemeine Diskussion dieser Integralgleichung für $B^{l_2\beta}_{l_1\alpha}$ werden wir hier nicht eingehen. Naheliegend im Sinne der Theorie ist, sie durch eine Reihenentwicklung zu lösen. Auf die nichtrelativistische Näherung kommen wir später zurück.

Die Intensität der Streustrahlung können wir in derselben Weise wie in § 1 berechnen. Die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Lichtquants in das Raumwinkelelement $d\omega_\beta$ durch Elektronen, die anfangs dp zugehören, ist

$$d\omega_\beta\, dp\int\sigma_\beta\, d\nu_\beta\sum_{l_2}|\Phi^{l_2}(p+\varkappa_\alpha-\varkappa_{\beta'}N_\alpha-1,1_\beta)|^2.$$

Wir setzen nun voraus, daß die Phasen von Q^1 und $Q^{(2)}$ unabhängig sind. Nach Mittelung über diese Phasen läßt sich der letzte Ausdruck schreiben

$$d\omega_\beta\, dp\, N_\alpha\mu^2_\alpha\sum_{l_1}|Q^{l_1}_p|^2\int d\nu_\beta\sigma_\beta\mu^2_\beta\sum_{l_2}|B^{l_2\beta}_{l_1\alpha}|^2\left|\frac{e^{-2\pi\Gamma^{l_1}t}-e^{-2\pi i\gamma t}}{h(\gamma+i\Gamma^{l_1})}\right|.$$

Führen wir die Integration wie früher aus, folgt dafür

$$d\omega_\beta\, dp\, N_\alpha\mu^2_\alpha\mu^2_\beta\sigma_\beta\sum_{l_1}|Q^{l_1}_p|^2\frac{\pi(1-e^{-4\pi\Gamma^{l_1}_\alpha t})}{h^2\Gamma^{l_1}_\alpha\Delta_\beta}\sum_{l_2}|B^{l_2\beta}_{l_1\alpha}|^2 \tag{27}$$

mit der Bedingung $\gamma=0$. In dem Falle, daß $Q^{l_1}_p$ nur in einem kleinen Gebiet um $p=p_0$ von Null verschieden wird, kann man eine Integration in bezug auf p direkt ausführen und statt $\int|Q^{l_1}_p|^2 dp$ die Wahrscheinlichkeit ω_{l_1} des Zustandes l_1 erledigen. Dann folgt für die gesamte in $d\omega_\beta$ pro Zeiteinheit gestreute Energie

$$E_\beta\, d\omega_\beta = \frac{I_0}{R^2}\frac{e^4\nu^2_\beta}{\Delta_\beta\nu^3_\alpha}\sum_{l_1=1}^{3}\omega^{l_1}e^{-4\pi\Gamma^{l_1}_\alpha t}\sum_{l_2=1}^{3}\sum_{s_\beta}|B^{l_2\beta}_{l_1\alpha}|^2\, d\omega_\beta \tag{28}$$

mit $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}_0$. Bei Vernachlässigung der Rückwirkung gilt (20′) sowie $\Gamma^{l_1} = 0$. Dann folgt aus (28) bei $\boldsymbol{p}_0 = 0$ die Streuformel von Klein und Nishina.

Die Berechnung von Γ geschieht nun so, daß (21) in (18b) und (18c) eingesetzt wird. Werden diese Gleichungen dann integriert und die Ergebnisse in (18a) eingeführt, folgt für die rechte Seite dieser Gleichung

$$\sum_{l_1'} \Phi^{l_1'}(\boldsymbol{p}\, N_a)\Bigg[N_a \mu_a^2 \sum_{k_1} \frac{\left(\boldsymbol{s}_a\, A^{l_1 \boldsymbol{p}}_{k_1 \boldsymbol{p}+\varkappa_a}\right)\left(\boldsymbol{s}_a\, A^{k_1 \boldsymbol{p}+\varkappa_a}_{l_1' \boldsymbol{p}}\right)}{E^{k_1}_{\boldsymbol{p}+\varkappa_a} - E_{\boldsymbol{p}} - c\varkappa_a} + \sum_{\beta} \mu_\beta^2 \sum_{k_2} \frac{\left(\boldsymbol{s}_\beta A^{l_1 \boldsymbol{p}}_{k_2, \boldsymbol{p}-\varkappa_\beta}\right)\left(\boldsymbol{s}_\beta A^{k_2, \boldsymbol{p}-\varkappa_\beta}_{l_1', \boldsymbol{p}}\right)}{E^{k_2}_{\boldsymbol{p}-\varkappa_\beta} + c\varkappa_\beta - E_p} + i\pi N_a \mu_a^2 \int_{\gamma=0} \mathrm{d}\omega_\beta \sum_{\boldsymbol{s}_\beta} \frac{\mu_\beta^2 \sigma_\beta}{h \Delta_\beta} \sum_{l_2} \mathring{B}^{l_1 a}_{l_2 \beta} B^{l_2 \beta}_{l_1' a} \Bigg]. \tag{29}$$

Wird (19) in die linke Seite von (18a) eingesetzt, folgt dafür

$$i h \Gamma^{l_1} \Phi^{l_1}(\boldsymbol{p}\, N_a).$$

Es ist deshalb nur möglich, (18a) durch unsere Ansätze zu erfüllen, wenn die in (29) auftretenden Faktoren von $\Phi^{l_1'}(\boldsymbol{p}\, N_a)$ für $l_1 \neq l_1'$ verschwinden. Man kann nun gemäß l. c. nachrechnen, daß dies für das erste Glied in [ ] der Fall ist und allgemein auch für das zweite Glied. Für das letzte Glied ist es nach l. c. sicher der Fall, wenn (20′) erfüllt ist [Vernachlässigung von Größen in $\Gamma\varepsilon$, vgl. (24)], und bei dem in § 3 betrachteten Übergang zum nichtrelativistischen Fall, wahrscheinlich auch in allgemeineren Fällen. Es folgt dann für $\boldsymbol{p}_0 = 0$

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_a^{l_1} &= \frac{e^2 c}{4 h^2 \nu_a^2} I_0 \cdot K_1, \\ \Gamma_b^{l_1} &= \frac{e^2}{4\pi m c\, \nu_a^2 h} I_0 + \frac{2 e^2}{m c^3} \int \nu_\beta \,\mathrm{d}\nu_\beta - \frac{e^2 c}{4 h^2 \nu_a^2} I_0 K_2, \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

wobei K_1 der Realteil, K_2 der Koeffizient von i im Imaginärteil des im letzten Glied von (29) auftretenden Integrals ist. Der Vergleich mit (27) zeigt (nach leichter Rechnung), daß

$$\left|Q_p^{l_1}\right|^2 \Gamma_a^{l_1}\, e^{-4\pi \Gamma_a^{l_1} t}\, \mathrm{d}\boldsymbol{p}\, \mathrm{d}t$$

tatsächlich die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit während der Zeit $t, t + \mathrm{d}t$ von Zuständen $(l_1, \mathrm{d}\boldsymbol{p})$ zu Zuständen

$$(l_2, \boldsymbol{p} + \varkappa_a - \varkappa_\beta, N_{a-1}, 1_\beta)$$

darstellt.

Im Ausdruck für $\Gamma_b^{l_1}$ kommt ein divergentes und deshalb unsinniges Integral in bezug auf ν_β vor. (Dasselbe Integral für beliebiges p wurde früher berechnet.) In Wirklichkeit ist die Verschiebung der Frequenz des Comptonschen Ausdruckes nach dem Experiment sicher klein und wir müssen, entgegen den Ergebnissen der Theorie, jenes Glied als klein betrachten.

Bei dieser Berechnung von Γ ist die Rechtfertigung für die Weglassung von freien Schwingungen nicht in demselben Maße wie früher möglich, und schon durch diesen Umstand tritt hier eine gewisse Schwierigkeit ein. Die Ergebnisse sind übrigens im allgemeinen nur für den Grenzfall $\Gamma \to 0$ sinnvoll. (Es ist aber zu bemerken, daß die sich ergebende Linienverbreiterung der Lebensdauer des Anfangszustandes entspricht.)

Wir untersuchen zum Schluß den Grenzfall, wo $h\nu_a/mc^2$ und $h\nu_\beta/mc^2$ gegen Eins vernachlässigt werden. Dann wird nach l. c.

$$\mathring{B}_{l_1 a}^{l_2 \beta} = -\frac{s_a s_\beta}{mc^2 - ih\Gamma^{l_1}} \quad \text{für} \quad l_1 = l_2, \quad \text{sonst} = 0,$$

$$C_{l_1 a}^{l_2 \beta} = -\frac{s_a s_\beta}{mc^2} \quad \text{für} \quad l_1 = l_2, \quad \text{sonst} = 0.$$

Gleichung (26) gibt dann

$$B_{l_1 a}^{l_2 \beta} = -\frac{s_a s_\beta}{mc^2 - ih\Gamma^{l_1}} \cdot \frac{1}{1 + i\delta}, \quad \delta = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 \nu_a}{mc^3}.$$

Ferner findet man [vgl. (16)], mit Vernachlässigung von Größen in p^2,

$$\Gamma_a^{l_1} = \Gamma_a \quad \text{für} \quad l_1 = 1, 2,$$

und das letzte Glied im Ausdruck für $\Gamma_b^{l_1}$ wird gleich dem in § 1 errechneten Wert von Γ_b. In diesem Falle sind auch die Lösbarkeitsbedingungen für (18a) erfüllt.

Anomale Dispersion an den Bandenlinien des Li_2-Moleküls.

Von **R. Ladenburg** in Princeton N. J. und **S. Levy** in Moskau.

(Eingegangen am 3. Dezember 1933.)

In annähernd gesättigtem Li-Dampf von etwa 1000° absolut wird die anomale Dispersion an zahlreichen Bandenlinien des im Rot gelegenen $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Bandensystems des $Li^7 - Li^7$-Moleküls gemessen, und es werden die f-Werte der einzelnen Linien sowie aus den „alternierenden Intensitäten" benachbarter Linien das Kernmoment des Li^7-Atoms berechnet.

Die Messung der anomalen Dispersion in der Umgebung von Spektrallinien liefert bekanntlich wichtigen Aufschluß über Atomdichte, Übergangswahrscheinlichkeit und Lebensdauer. Solche Messungen an Bandenlinien liegen bisher nicht vor, vielmehr finden sich in der Literatur unseres Wissens bisher nur gelegentliche Beobachtungen über rasche Änderung des Brechungsexponenten in der Nähe von Banden. Der Grund ist, daß die Bandenlinien im allgemeinen so dicht liegen, daß eine spektrale Auflösung des Effektes mit sehr großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Außer älteren Beobachtungen[1]) von Puccianti, Geisler, King, Julius und van der Plaats usw. hat neuerdings Segré[2]) den integralen Einfluß aller Rotationslinien einer Bande des J_2 auf den Verlauf des Brechungsquotienten untersucht und mit der Theorie wenigstens qualitativ verglichen[3]). Ferner hat Filippow[4]) einen deutlichen Effekt an Bandenlinien des Li_2 beobachtet.

Diese Linien schienen uns für eine quantitative Untersuchung der anomalen Dispersion (a. D.) am leichtesten zugänglich, weil wenigstens in einigen Banden die Abstände der stärkeren Rotationslinien genügend groß sind. Außerdem ist es beim Li-Dampf möglich, die Dichte der Moleküle einigermaßen genau abzuschätzen, wie es erforderlich ist, um aus den Messungen der a. D. quantitative Schlüsse zu ziehen.

Lithiumdampf enthält wie alle Alkalidämpfe neben den Atomen einen gewissen Prozentsatz zweiatomiger Moleküle; dieser Prozentsatz kann in *gesättigtem* Dampf bei Kenntnis der Dissoziationswärme und der aus dem Bandenspektrum zu entnehmenden Konstanten der Moleküle (Schwingungs-

[1]) Vgl. Bericht von G. Jaffé, Handb. d. Experimentalphys. **19**, 96, 112, 1928. — [2]) E. Segré, Rend. Acad. Lincei (6) **10**, 590, 1929. — [3]) Vgl. auch Chr. Füchtbauers Messungen der Absorptionsstärke von Jodlinien (Phys. ZS. **21**, 324, 1920), sowie H. H. Hupfelds Messungen der Nachleuchtdauer der Resonanzstrahlung von J_2-, K_2-, Na_2-Molekülen (ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929). — [4]) A. Filippow, ebenda **69**, 526, 1931.

quant, Trägheitsmoment) in bekannter Weise berechnet werden[1]). Bei Dispersionsmessungen mit Alkalidämpfen entsteht jedoch die Schwierigkeit, daß die Fenster aus Glas oder Quarz leicht angegriffen werden. Wenn man höheren Dampfdruck anwenden will, muß man deshalb die Fenster kühlen und kann infolgedessen *nicht mit vollständig gesättigtem* Dampf arbeiten.

Um trotzdem die Molekülzahl, die man zur absoluten Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit kennen muß[2]), berechnen zu können, haben wir ein indifferentes Gas (Argon) von wenigen Zentimeter Druck zugesetzt, das die Diffusion des Li nach den gekühlten Stellen des Rohres wesentlich verzögert und dadurch den Zustand dem bei der Berechnung vorausgesetzten Gleichgewicht zwischen Kondensat und Dampf annähert. Das für die Berechnung gebrauchte Produkt: Zahl der Li-Atome mal Schichtdicke haben wir aus der gleichzeitigen Messung der anomalen Dispersion an der roten Li-Linie entnommen, deren Übergangswahrscheinlichkeit wenigstens annähernd bekannt ist.

Die im Rot gelegenen Banden des Li_2-Moleküls gehören nach Wurm[3]) zu dem Übergang $^1\Sigma - {}^1\Sigma$ und bestehen aus einfachen P- und R-Zweigen. Die Abstände der höheren Rotationslinien voneinander erreichen 4 bis 5 Å. Diese Linien sind von uns untersucht worden.

Apparatur und Ausführung der Messungen.

Die benutzte optische Anordnung und die Methode zur Bestimmung der Zahl der Dispersionselektronen $\mathfrak{N}$ aus den Aufnahmen der a. D. war im Prinzip dieselbe wie bei der Untersuchung der a. D. des angeregten Neons[4]).

Wir benutzten einen Jaminschen Interferentialrefraktor, dessen Platten aus Uviolglas von B. Halle, Steglitz, besonders sorgfältig planparallel geschliffen waren, in einer in der Werkstatt des Instituts hergestellten Montierung[5])

---

[1]) Im Falle des Na_2 sind solche Berechnungen von Ladenburg und Thiele kürzlich durchgeführt worden [ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 174, 1930]. — [2]) Die Dispersionsmessungen ergeben bekanntlich das Produkt aus Molekülzahl und Übergangswahrscheinlichkeit (vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; **48**, 15, 1928). — [3]) K. Wurm, ZS. f. Phys. **58**, 562; **59**, 35, 1929; s. auch F. W. Loomis u. R. E. Nussbaum, Phys. Rev. **38**, 1447, 1932. — [4]) Vgl. H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26, 195, 1928. Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Apparate sind die gleichen, die in den späteren Untersuchungen von Kopfermann, Ladenburg und Levy über die a. D. des angeregten Ne und He (ZS. f. Phys. **65**, 167, 189, 1930; **72**, 578, 1931) Verwendung fanden, dort aber nicht beschrieben sind. Diese Beschreibung wird deshalb hier gegeben. — [5]) Abbildung und kurze Beschreibung vgl. Bericht von M. v. Laue im Handb. d. Experimentalphysik **18**, 247, 1928.

und ein großes Michelsonsches Plangitter[1]) von 13 cm Breite, das auf einem nach unserem Wunsch abgeänderten Steinheilschen Spektrographen GH montiert war. Mit diesem verbunden war eine große Kamera aus gut ausgetrocknetem Holz, die ein Steinheilsches Uviolobjektiv von 10 cm Durchmesser und 170 cm Brennweite trug, das gegen ein Negativsystem von doppelter Effektivbrennweite austauschbar war. Die Schärfe der Abbildung war in diesem Falle nicht ganz so gut wie ohne Negativsystem. Das Gitter wurde meist in der dritten Ordnung, die besonders lichtstark war, so benutzt, daß es fast senkrecht zum Strahlengang der Kamera stand, während das vom Kollimator kommende Licht ziemlich schräg auffiel; dann konnte fast die ganze Breite des Gitters verwendet werden, obwohl der Kollimator nur 5 cm Öffnung besaß. Interferentialrefraktor und Spektrograph waren auf gemeinsamer schwerer Steinplatte, die von dicken Gummipfropfen getragen wurde, aufgestellt. Die Anordnung war so stabil, daß die Aufnahmen der Interferenzstreifen auch bei halbstündiger Dauer scharf blieben. Im Strahlengang des Interferentialrefraktors befanden sich zwei Röhren aus Stahl (2 cm Durchmesser und 120 cm lang), umgeben von einem elektrischen Ofen, in dem sie auf 750° C erhitzt werden konnten. Reines Lithiummetall von Kahlbaum („Silberweiß" in Drahtform) war im mittleren Teil der einen Röhre auf einer Strecke von 60 cm gleichmäßig verteilt[2]). Zur Vermeidung von Reflexionen an den Rohrwänden waren einige Blenden eingeführt, welche gleichzeitig dazu dienten, das flüssige Metall zusammenzuhalten. Die Rohrenden waren mit angekitteten planparallelen Glasplatten verschlossen und durch aufgelötete Kühlmäntel mit Wasser gekühlt. Um das Herausdestillieren von Li-Dampf nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde, wie oben erwähnt, Ar zugesetzt, dessen Druck zwischen 4 und 20 cm variiert wurde, ohne daß eine Änderung der gemessenen Werte, die ein Maß der a. D. ist, nachweisbar war. Das Anheizen des Ofens dauerte etwa 3 Stunden. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer gemessen, die Temperaturverteilung mit einem Thermoelement. Bei etwa 750° C in der Rohrmitte nahm die Temperatur nach den Enden zu zunächst langsam ab, erreichte in 35 cm Entfernung von der Mitte etwa 620° C; dann erfolgte eine rasche Abnahme der Temperatur.

Untersucht wurde hauptsächlich das Spektralgebiet zwischen 6500 und 7000 Å, wobei als Plattenmaterial Ilford-Soft-Gradation sowie Agfa 810 und 730 verwendet wurden, die beiden letzteren hypersensibilisiert mit Silberwolframat[3]) Die Aufnahmen dauerten 1 bis 5 Minuten, bei Be-

[1]) Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. J. Franck in Göttingen herzlich für die leihweise Überlassung des vortrefflichen Gitters danken. Die optischen Eigenschaften dieses Gitters sind von Voigt und Hansen ausführlich beschrieben worden (Phys. ZS. **13**, 217, 1912). Die seinerzeit notwendige Abblendung eines Teiles des Gitters (vgl. ZS. f. Phys. **48**, 195, 1928) erwies sich später als überflüssig, nachdem das Gitter mit konzentrierter Ammoniaklösung gereinigt war. — [2]) Das in dem Li stets vorhandene Na ließ sich leicht durch Erhitzen (ohne Fremdgas) bei etwa 400 bis 500° so weitgehend entfernen, daß die *D*-Linien kaum merklich und die Bandenlinien des Na_2 gar nicht sichtbar waren. — [3]) Nach einem alten Rezept wurde eine gesättigte Lösung von Silberwolframat in Wasser benutzt, dem eine Spur Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt war. Die Platten wurden nach dem Baden mit einem Föhn schnell getrocknet.

nutzung des Negativsystems waren bis 20 Minuten Expositionszeit erforderlich. Unmittelbar nach und vor den Aufnahmen der Banden wurden in erster Ordnung des Gitters die Li-Resonanzlinie 6708 mit einer 60 cm-Kamera aufgenommen (vgl. unten), die Bandenaufnahmen erfolgten in der dritten Ordnung des Gitters mit der langen Kamera.

Die typische Abbiegung der horizontalen Interferenzstreifen und die charakteristischen „Haken" (bei Benutzung von Kompensatorplatten nach Rogestwensky) waren deutlich an allen Bandenlinien erkennbar, ausmeßbar war der Effekt nur an solchen, die genügend weit von ihren Nachbarn entfernt und zugleich relativ stark waren. Dabei konnten nur Linien des $Li^7 - Li^7$-Moleküls untersucht werden, die Linien des $Li^6 - Li^7$-Moleküls und erst recht des $Li^6 - Li^6$-Moleküls waren zu schwach. Als geeignet erwiesen sich die Rotationslinien 31 bis 39 des R-Zweiges der (1, 1)-Bande (bei 7180 Å), die Linien 31 bis 35 des R-Zweiges der (0, 2)-Bande (bei 7500 Å); ferner die Linien 26 bis 36 des R-Zweiges bzw. 20 bis 30 des P-Zweiges der (3, 0)-Bande (bei 6800 Å) [diese beiden Zweige fallen aufeinander und wurden von Wurm (s. Anm. 1, S. 450) nicht analysiert]; schließlich die Linien 15 bis 19 des R- sowie des P-Zweiges der (5, 0)-Bande bei 6550 Å.

Die Auswertung der Platten, speziell die Ausmessung der „Haken" und die Berechnung der $\mathfrak{R}$-Werte erfolgte in der gleichen Weise, wie früher bei der a. D. angeregter Gase beschrieben. Die Ausmessung war im vorliegenden Fall genauer, da die Haken nicht durch Emissionslinien gestört wurden. Daher waren auch wesentlich kleinere $\mathfrak{R}$-Werte bestimmbar (bis herab zu etwa $2 \cdot 10^{10}$). Meist konnten verschieden dicke Kompensatorplatten für die gleichen Linien verwendet werden, wodurch die Meßgenauigkeit wesentlich erhöht wurde. Die Einzelwerte streuten zum Teil stark, unter Umständen bis 30%; außerdem waren einige Linien von solchen anderer schwacher Teilbanden überlagert und waren schlecht ausmeßbar. Da der theoretisch zu erwartende kleine Gang der $\mathfrak{R}$-Werte mit wachsender Nummer der Linien nicht konstatierbar war, wurden für die Bestimmung der f-Werte und der Übergangswahrscheinlichkeit (Ü. W.) die Mittelwerte aller gemessenen geraden bzw. ungeraden Rotationslinien einer Bande gebildet und der mittleren Rotationslinie zugeordnet [z. B. bei der Bande (1, 1) der Linie $J = 34$]. Die Genauigkeit der so erhaltenen Mittelwerte schätzen wir auf 10%.

Auswertung der Messungen.

Bei der Berechnung der $\mathfrak{R}$-Werte aus den gemessenen Effekten wurde die Länge der Dampfschicht zu 70 cm und die Schicht selbst innerhalb

dieser Strecke als homogen angenommen. Zwar ist diese Homogenität sicherlich nicht erfüllt; vielmehr steigt der Dampfdruck der untersuchten Strecke infolge der zunehmenden Temperatur nach der Rohrmitte zu (vgl. oben) rasch an, so daß der Effekt der a. D. nicht linear von der Länge abhängt. Indessen kommt man unter der obigen Annahme mit Hilfe der Messung der a. D. an der Li-Linie 6708 (bei gleichen Bedingungen) mit $f = 0{,}75$[1]) auf einen Dampfdruck der Li-Atome, der der mittleren Temperatur des Rohres entspricht, wie man aus Tabelle 1 entnimmt: sie enthält die bei verschiedenen Temperaturen der Rohrmitte aus den Messungen der a. D. an der roten Li-Linie berechneten $\mathfrak{N} \cdot l$- und $\mathfrak{N}$-Werte unter der Annahme, daß $l = 70$ cm ist. Hieraus sind die Werte der Atomdichte $N = \mathfrak{N}/f$ und der Dampfdruck p der Li-Atome berechnet, indem für 760 mm und 273^0 $N_0 = 2{,}1 \cdot 10^{19}$ gesetzt wurde, und schließlich aus der Dampfdruckkurve[2]) des Li die Temperatur, die zu den gefundenen Drucken bei Sättigung gehört. Diese Temperaturen sind etwa 74^0 niedriger als die der Rohrmitte, sind also in der Tat mittlere Temperaturen der untersuchten Dampfschicht, da in 35 cm Abstand von der Rohrmitte die Temperatur 130^0 niedriger war als dort. Auf diese Weise kann man natürlich nur einen ungefähr richtigen Wert der für die Moleküldichte maßgebenden Temperatur erhalten. Diese Moleküldichte wurde nämlich aus der (wie oben angegeben) berechneten „mittleren Temperatur" mittels der Dissoziationskurve von Lester Lewis (a. a. O.) erhalten[3]). Diese gibt den Wert von $\lg K_p = 2 \lg p_A - \lg p_M$ als Funktion von T, so daß aus T und p der Dampfdruck der Moleküle und damit deren Dichte berechnet werden kann. Hierbei ist natürlich, wie bereits oben betont wurde, Gleichgewicht zwischen Kondensat und Dampf vorausgesetzt, das bei unseren Versuchen durch den Zusatz von Argon wenigstens angenähert erreicht wurde. Anscheinend genügt hierzu ein Argondruck von 4 cm, da eine Erhöhung des Druckes auf 20 cm die Meßergebnisse nicht merklich änderte. Die erhaltenen Werte für Moleküldruck und -dichte sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Es ist bemerkenswert, daß das Verhältnis von Molekül- und Atomdruck in dem untersuchten Temperaturintervall 935 bis 970^0 abs. sich nur wenig ändert; infolgedessen macht die Variation der Temperatur im Versuchsrohr nicht so sehr viel aus,

---

[1]) Vgl. B. Trumpy, ZS. f. Phys. **61**, 54; **66**, 720, 1930. — [2]) Siehe Lester C. Lewis, ebenda **69**, 802, 1931, $\log p_{mm} = 8{,}505 - \frac{8090}{T}$. — [3]) Die von L. Lewis berechnete Dissoziationswärme der Li_2-Moleküle (23400 cal) stimmt ausreichend mit der neuerdings von Loomis und Nussbaum aus der Konvergenzstelle des Magneto-Rotationsspektrums errechneten (26000 cal) überein (vgl. Phys. Rev. **38**, 1447, 1931).

da ja die Moleküldichte aus der optisch bestimmten mittleren Atomdichte berechnet wird. Unterhalb bzw. oberhalb des angegebenen Temperaturintervalls war die Messung der a. D. der untersuchten Banden wegen der Kleinheit des Effektes bzw. wegen starker Überlagerung neu auftretender Banden nicht möglich. Zur Berechnung der Molekülzahl, die auf die verschiedenen Oszillationszustände (Quantenzahl v) kommen, benutzen wir die übliche Formel

$$N_v = N\left(1 - e^{-\frac{h\omega c}{kT}}\right) e^{-v\frac{h\omega c}{kT}}, \tag{1}$$

wobei $hc/k = 1{,}430$ ist.

Nach Wurm ist $\omega = 347{,}9$.

Die Berücksichtigung der Anharmonizität der Bindung, d. h. der in v quadratischen Glieder, ändert die Werte für $v = 1$ oder 2 nicht um 1%. Zwischen 935 und 965° erhält man die praktisch konstanten Werte $N_0/N = 0{,}408$, $N_1/N = 0{,}241$, $N_2/N = 0{,}143$. Die für die verschiedenen Temperaturen berechneten Werte von N_0 bis N_2 sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

T (Rohrmitte)	$\mathfrak{R} \cdot l$ $\lambda = 6708$	$\mathfrak{R}$ $l = 70$ cm	N_A ($f = 0{,}75$)	p_A	T (Mittelwert)
1008°	$4{,}2 \cdot 10^{17}$	$6{,}0 \cdot 10^{15}$	$8{,}0 \cdot 10^{15}$	0,768	935
1023	$5{,}5 \cdot 10^{17}$	$7{,}86 \cdot 10^{15}$	$10{,}5 \cdot 10^{15}$	1,027	950
1043	$7{,}4 \cdot 10^{17}$	$10{,}6 \cdot 10^{15}$	$14{,}1 \cdot 10^{15}$	1,403	968

T (Rohrmitte)	$\lg K_p$	p_M	p_M/p_A	N_{Mol}	$N_{v=1} \cdot 10^{-14}$	$N_{v=2} \cdot 10^{-14}$	$N_{v=3} \cdot 10^{-14}$
1008°	1,575	0,0154	0,0204	$1{,}63 \cdot 10^{14}$	0,673	0,395	0,232
1023	1,67	0,0225	0,0220	$2{,}29 \cdot 10^{14}$	0,934	0,553	0,327
1043	1,77	0,0334	0,0238	$3{,}36 \cdot 10^{14}$	1,354	0,808	0,482

Die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Rotationszustände (Quantenzahl J) ergibt sich aus der bekannten Formel

$$N_J = N_v (2J + 1)\, e^{-J(J+1)\sigma} \cdot \sigma \cdot b, \tag{2}$$

wobei

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} = B\frac{hc}{kT}$$

als klein gegen 1 vorausgesetzt ist und der Faktor b für die geradzahligen bzw. ungeradzahligen Werte von J den Wert

$$b_g = 2\frac{g_g}{g_g + g_u} \quad \text{bzw.} \quad b_u = 2\frac{g_u}{g_g + g_u} \tag{3}$$

hat. Das wichtige Verhältnis $b_u/b_g = g_u/g_g = i + 1/i$, aus dem das Kernmoment i berechnet werden kann, haben wir aus unseren Messungen an aufeinanderfolgenden Rotationslinien der (1, 1) und der (0, 2)-Bande bestimmt, wie weiter unten näher ausgeführt wird, und dafür den Wert $^7/_5$ erhalten, so daß $b_u = {}^{14}/_{12}$ und $b_g = {}^{10}/_{12}$ wird. Mit dem bisher angenommenen Wert $^5/_3$ (vgl. S. 458) würden die nur wenig verschiedenen Quotienten $^{10}/_8$ und $^6/_8$ folgen.

Zur Berechnung der Werte N_J benutzen wir die von Wurm angegebenen Trägheitsmomente: $B_{v=0} = 0{,}668$, $B_{v=1} = 0{,}661$, $B_{v=2} = 0{,}652$. Dann wird σ (für T zwischen 935 und 965) annähernd $1{,}10^{-3}$, so daß die genannte Voraussetzung $\sigma \ll 1$ erfüllt ist. Die quadratischen Glieder im J

$$J^2(J+1)^2 \cdot \tau, \text{ wo } \tau = \frac{hc}{kT} D$$

können vernachlässigt werden, da das Verhältnis D/B nach Wurm $\sim 10^{-5}$ ist. Wir berechnen schließlich die „Oszillatorenstärke" f, die ebenso wie bei Atomgasen durch die Beziehung $f = \mathfrak{N}/N$ definiert werde. Dabei bedeutet N naturgemäß die Zahl der Moleküle, die sich in dem unteren Rotationszustand der zugehörigen Linie befinden. Die f-Werte sind bekanntlich[1]) proportional dem Produkt aus Übergangswahrscheinlichkeit A in das Verhältnis der statistischen Gewichte.

$$f \text{ proportional } A^J_{J'} \frac{g_J}{g_{J'}}.$$

Bekanntlich ändern sich die A-Werte systematisch mit der Rotationsquantenzahl J. Im vorliegenden Fall eines $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Überganges ist für den P-Zweig[2]) ($J' = J + 1$) A proportional $1/2\,J + 1$ und für den R-Zweig A proportional $J/2\,J + 1$, wobei sich J auf den Zustand größerer Energie bezieht. Da $g_J = 2\,J + 1$ und $g_{J'+1} = 2\,J' + 1$ ist, wird $f^J_{J'}$ proportional zu $1/2\,J' + 1$ bzw. zu $J/2\,J' + 1$.

---

[1]) Siehe R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; vgl. auch R. de L. Kronig, Band Spectra and Molecular Structure, New York and Cambridge 1930, Chapter III, S. 70. — [2]) Vgl. Kronig, a. a. O. S. 81.

Ergebnisse.

Das Kernmoment des Li^7. Die genauesten Messungen waren an den Rotationslinien $J = 31 - 39$ des R-Zweiges der Bande (1, 1) und an den Linien $J = 31 - 35$ des R-Zweiges der Bande (0, 2) möglich, da diese Linien relativ weiten Abstand voneinander haben und nicht wesentlich durch Überlagerungen anderer Linien gestört sind. An diesen wurde deshalb versucht, das Verhältnis der „Intensitäten" der ungeraden und geraden Nummern zu messen und daraus das Kernmoment des Li^7 zu rechnen. Es handelt sich um die Bestimmung des Faktors b, der in die Atomzahlen N_J eingeht [vgl. Gleichung (2)] oder vielmehr um das Verhältnis $b_u/b_g = g_u/g_g$. Gemessen werden die Werte von

$$\mathfrak{R} = N_{J'} f^J_{J'} = N_v (2J' + 1)\, e^{-J'(J'+1)\sigma - J'^2 (J'+1)^2 \tau} \cdot \sigma \cdot b \cdot f^J_{J'}. \quad (4)$$

Da $f^J_{J'}$ proportional zu $J/2J' + 1$ ist (vgl. oben, S. 456), so erhält man das gesuchte Verhältnis g_u/g_g, indem man die gemessenen $\mathfrak{R}$-Werte jedesmal durch $J \cdot e^{-J'(J'+1)\sigma}$ dividiert[1]), und das Verhältnis dieser Quotienten Q für die ungeraden und geraden J-Werte bildet; die von der Oszillationsquantenzahl abhängigen Faktoren, speziell die nur annähernd bekannten Stromzahlen N_v, heben sich für den gesuchten Quotienten an Linien der gleichen Bande heraus. Für den R-Zweig ist $J' = J - 1$. Tabelle 2 (s. unten) gibt als Beispiel zwei Meßreihen (a) und (b) am R-Zweig der Bande (1, 1) bei 950° (mittlere Temperatur), die mit verschiedenen Kompensatorplatten (von 4 bzw. 6 mm Dicke) ausgeführt sind. Die letzte Kolonne enthält das Verhältnis $Q = \mathfrak{R} : J\, e^{-J'(J'+1)\cdot\sigma}$ (mit $\sigma = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$); das gesuchte Verhältnis g_u/g_g ist aus den Mittelwerten der Q-Zahlen ge-

Tabelle 2.

Bande (1, 1). $T_{\text{Mittel}} = 950°$.

J	$\mathfrak{R} \cdot 10^{-10}$			$J \cdot e^{-J'(J'+1)\sigma}$	Q	Mittel
	(a)	(b)	Mittel			
31	3,6	3,9	3,75	12,3	0,306	
32	3,1	2,9	3,0	11,9	0,252	
33	3,5	4,2	3,85	11,5	0,324	
34	2,4	2,4	2,4	11,1	0,216	$\frac{g_u}{g_g} = \frac{0{,}342}{0{,}245} = 1{,}40 \pm 00{,}2$
35	3,1	4,9	4,0	10,7	0,374	
36	3,1	2,5	2,8	10,3	0,271	
37	3,8	3,4	3,6	9,81	0,366	

Bemerkung: (a) mit Kompensatorplatte von 4 mm, (b) mit Kompensatorplatte von 6 mm.

[1]) Die Berücksichtigung der quadratischen Glieder in J im Exponenten ändert das Resultat nicht um $^1/_2$%.

wonnen. Die Temperatur geht in die Berechnung nur im Faktor σ des Exponenten ein, der für jede Meßreihe konstant ist, so daß eine Änderung der Temperatur nur einen geringen Einfluß hat (vgl. unten), sämtliche an den Banden (1, 1) und (0, 2) erhaltenen Ergebnisse des Verhältnisses g_u/g_g sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das hinter dem Quotienten angegebene „Gewicht" ist gleich der Zahl der bei einer bestimmten Temperatur mit verschiedenen Kompensatorplatten ausgeführten Meßreihen. Unter jedem Mittelwert ist der zugehörige mittlere Fehler angegeben.

Tabelle 3.

Bande (1, 1)				Bande (0, 2)			
Mittlere Temperatur T	g_u/g_g	Gewicht	Mittelwert	Temperatur T	g_u/g_g	Gewicht	Mittelwert
935	1,36	1		948	1,35	2	1,39
937	1,37	2		955	1,42	1	± 0,04
930	1,31	2		957	1,37	2	
945	1,49	1	1,391	962	1,22	2	korrigiert
950	1,40	2	± 0,02	965	1,64	1	(vgl. Text)
950	1,48	1		967	1,44	3	1,40
960	1,41	1					
950	1,40	2					

Er beträgt bei der Bande (1, 1) nur ± 0,02, bei der Bande (0, 2): ± 0,04. Größere systematische Fehler können jedoch eventuell durch den Einfluß benachbarter Linien und durch die Inhomogenität der Temperatur entstehen. Temperaturänderungen beeinflussen die Versuchsergebnisse nur wenig, wie oben erklärt, eine um 25° niedrigere Temperatur als angenommen würde das gefundene Intensitätverhältnis nur um 1% erhöhen.

Den Einfluß benachbarter Linien kann man prinzipiell mittels der von Roschdestwensky gegebenen Formeln[1]) abschätzen. Er äußert sich darin, daß der wahre $\mathfrak{R}$-Wert niedriger als der gemessene ist. Auf den Aufnahmen der (1, 1)-Bande sind keine regelmäßigen Begleiter, sondern nur schwache Überlagerungen erkennbar, welche eine Streuung der f-Werte von Linie zu Linie, aber keine systematischen Fehler hervorrufen. Die untersuchten Linien $J = 31 - 35$ des R-Zweiges der Bande (0, 2) werden in regelmäßigem Abstande von etwa 1 Å von Linien des P-Zweiges begleitet, deren Einfluß bei den stärkeren, ungeradzahligen Linien etwas größer als bei den schwächeren ist; dadurch verkleinert sich das gesuchte Verhältnis g_u/g_g um etwa 2%. Außerdem sind noch schwächere Begleiter,

[1]) D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912, speziell S. 327.

speziell bei den geradzahligen Linien vorhanden, die den $\mathfrak{R}$-Wert dieser Linien verkleinern, das Verhältnis g_u/g_g also vergrößern, schätzungsweise um 3%, so daß als Endwert für die Bande (0, 2) 1,40 resultiert.

Jedoch sind diese Abschätzungen der systematischen Fehler ziemlich unsicher. Ferner haben wir versucht, weitere systematische Fehler durch Variation der Dispersion, der Kompensatorplattendicke und der Molekülddichte zu eliminieren, doch sind wir wegen der geringen Größe der Effekte nicht ganz sicher, daß uns dies restlos gelungen ist. Daher kann unserem Ergebnis kein entscheidender Wert beigelegt werden.

Dem gefundenen Verhältnis entspricht ein Kernmoment $i = 5/2$, da $g_u/g_g = i + 1/i$ ist. Dies Resultat stimmt nicht mit anderweitigen Bestimmungen überein. Abgesehen von älteren Messungen[1]) haben kürzlich van Wijk und van Koeveringe[2]) das Verhältnis der Absorptionsstärken aufeinanderfolgender Rotationslinien des Li_2 in den $^1\Sigma - {}^1\Pi$-Banden 4900 und 4838 Å und in der $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Bande 6554 Å gemessen und den Wert 1,63 erhalten, der nahe dem dem Kernmoment $^3/_2$ entsprechenden Wert 1,67 liegt. Allerdings erscheint uns diese Methode weniger genau als die von uns benutzte Methode der anomalen Dispersion, z. B. haben wir bei einer Neuberechnung des Intensitätsverhältnisses aus den Zahlenwerten von Wijk und Koeveringe am Q-Zweig der Bande 4900 Werte erhalten, die zwischen 1,48 und 1,58 liegen, während die Autoren aus denselben Messungen 1,63 errechnet haben.

Ferner ist das Kernmoment des Li mehrfach aus den Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie 5485 des Li^+ berechnet worden[3]). Besonders genau sind die Messungen von Granath und die Berechnungen von Newton Gray, beide unter Breits Leitung durchgeführt; sie stimmen am besten mit dem theoretischen Bilde für $i = {}^3/_2$ und scheinen die Möglichkeit von $i = {}^5/_2$ auszuschließen.

2. Berechnung der f-Werte. Die f-Werte der einzelnen Bandenlinien ergeben sich nach unserer Definition als Verhältnis der gemessenen $\mathfrak{R}$- und der berechneten N-Werte. Z. B. ist der $\mathfrak{R}$-Wert der Linie $J = 34$ der (1, 1)-Bande bei 950^0 $2{,}4 \cdot 10^{10}$ (vgl. Tabelle 2). Der zugehörige N-Wert berechnet sich nach Gleichung (1) mit $v = 1$ (vgl. Tabelle 1, Kolonne $N_{v=1}$ zu $N_{34} = 0{,}55 \cdot 10^{14} \cdot 21{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot {}^{10}/_{12} = 97 \cdot 10^{10}$, so daß sich $f = 0{,}025$

[1]) A. Harvey u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **35**, 789, 1930. — [2]) W. R. van Wijk u. A. J. van Koeveringe, Proc. Roy. Soc. (A), **132**, 98, 1931. — [3]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927; H. Schüler u. H. Brück, ebenda **58**, 735, 1929; P. Güttinger u. W. Pauli, jr., ebenda **67**, 743, 1931; S. Goudsmith u. D. R. Inglis, Phys. Rev. **37**, 328, 1931; L. P. Granath, Phys. Rev. **36**, 1018, 1930; **42**, 44, 1932; Newton M. Gray, ebenda **44**, 570, 1933.

ergibt. Da wegen der Meßfehler der geringe Gang der f-Werte mit der J-Zahl nicht hervortritt, haben wir die Mittelwerte für die ungeraden und für die geraden J-Zahlen und dann aus diesen wieder das Mittel genommen.

So ergibt sich:

1. für die Bande (1, 1), R-Zweig, Mittelwert der Linien $J = 31 - 39$ verschiedener Meßreihen.

$$\left.\begin{array}{lll} T = 935^0. & \mathfrak{N} = \mathfrak{N}_{\text{ungerade}} = 3{,}5 \cdot 10^{10}, & N_{35} = N_{J=35} = 96{,}4 \cdot 10^{10}, \\ & \mathfrak{N}_g = \mathfrak{N}_{\text{gerade}} = 2{,}6 \cdot 10^{10}, & N_{34} = N_{J=34} = 69 \cdot 10^{10}, \end{array}\right\} f = 0{,}037.$$

$$\left.\begin{array}{lll} T = 950^0. & \mathfrak{N}_u = 4{,}1 \cdot 10^{10}, & N_{35} = 130 \cdot 10^{10}, \\ & \mathfrak{N}_g = 2{,}95 \cdot 10^{10}, & N_{34} = 97 \cdot 10^{10}, \end{array}\right\} f = 0{,}031.$$

$$\left.\begin{array}{lll} T = 960^0. & \mathfrak{N}_u = 5{,}55 \cdot 10^{10}, & N_{35} = 190 \cdot 10^{10}, \\ & \mathfrak{N}_g = 4{,}1 \cdot 10^{10}, & N_{34} = 142 \cdot 10^{10}, \end{array}\right\} f = 0{,}029.$$

Mittelwert: $f = 0{,}032$.

2. für die Bande (0, 2), d. h. oberer Zustand $v = 0$, unterer Zustand $v' = 2$, R-Zweig.

$$\left.\begin{array}{l} T = 948^0. \quad f = 0{,}044, \\ T = 967^0. \quad f = 0{,}046, \end{array}\right\} \text{Mittelwert: } f = 0{,}045.$$

3. für die Bande (3, 0) fallen die P- und R-Zweige so nahe zusammen, daß nur eine annähernde Berechnung der f-Werte möglich ist: $f \sim 0{,}015$;

4. für die Bande (5, 0) (oberer Zustand $v = 5$, unterer Zustand $v' = 0$),

$$\left.\begin{array}{ll} R\text{-Zweig} & \left\{\begin{array}{l} T = 935^0. \quad f = 0{,}0084, \\ T = 950^0. \quad f = 0{,}0086, \end{array}\right. \\ P\text{-Zweig} & \left\{\begin{array}{l} T = 935^0. \quad f = 0{,}0070, \\ T = 960^0. \quad f = 0{,}0080, \end{array}\right. \end{array}\right\} \text{Mittelwert: } 0{,}0080.$$

Die Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen liegen innerhalb der Meßfehler, dagegen sind die Unterschiede bei den verschiedenen Banden als reell anzusehen.

Die so bestimmten f-Werte hängen mit der Übergangswahrscheinlichkeit A in der bekannten Weise zusammen

$$f = A \frac{g'}{g} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu^2},$$

wo m und e Ladung und Masse des Elektrons und ν die Schwingungszahl der untersuchten Linie ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit (Ü. W.) A

ist im vorliegenden Fall in erster Annäherung als Produkt der Ü. W. des Elektronensprunges, der Oszillation und der Rotation anzusehen

$$A = A_{el} \cdot A_{Osc} \cdot A_{rot}.$$

Die letztgenannte ist der Rotationsquantenzahl des unteren Zustandes proportional. Dividiert man daher die f-Werte durch die zugehörigen J, so erhält man Ausdrücke $a_{v'}$, die den Ü. W. der zugehörigen Oszillatoren proportional sind. Setzt man also

$$f = a_{vv'} J,$$

wo $a_{vv'}$ eine Konstante ist, die die Ü. W. zwischen den Oszillationszuständen v und v' charakterisiert, so ergibt sich für die Bande

$$\begin{aligned}
(1,1)\ f_{34} &= 3{,}2 \cdot 10^{-2} = a_{(1,1)} \cdot 34,\ a_{(1,1)} \sim 9 \cdot 10^{-4}.\\
(0,2)\ f_{33} &= 4{,}5 \cdot 10^{-2} = a_{(0,2)} \cdot 33,\ a_{(0,2)} \sim 14 \cdot 10^{-4}.\\
(3,0)\ f_{30} &= 1{,}5 \cdot 10^{-2} = a_{(3,0)} \cdot 30,\ a_{(3,0)} \sim 5 \cdot 10^{-4}.\\
(5,0)\ f_{17} &= 0{,}0080 = a_{(5,0)} \cdot 17,\ a_{(5,0)} \sim 5 \cdot 10^{-4}.
\end{aligned}$$

Die vorliegenden Versuche sind von uns gemeinsam im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie begonnen worden, die Messungen selbst wurden aus äußeren Gründen nur von dem einen von uns (S. Levy) im Jahre 1931/32 durchgeführt, die Diskussion der Ergebnisse hat sich wegen unserer weiten räumlichen Trennung längere Zeit hingezogen und die Veröffentlichung verzögert.

Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VIII. Teil.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der rot-gelben Neonlinien ($s - p$) und die Lebensdauer der p-Zustände.

Von **R. Ladenburg** in Princeton N. J. und **S. Levy** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1933.)

Mit Hilfe der Messungen der anomalen Dispersion und der relativen Intensität der im Rot-Gelb gelegenen s-p-Linien des Neon werden die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Linien und die Lebensdauer der nahe beieinander liegenden 10 p-Zustände des Neon berechnet. Es ergibt sich, daß diese Lebensdauer systematisch mit abnehmender Energie des betreffenden Zustandes langsam zunimmt, und zwar für p_1 bis p_{10} von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ auf $2 \cdot 10^{-8}$ sec. Allerdings sind nur die Relativwerte der Lebensdauer zuverlässig bestimmt, während ihre Absolutwerte geschätzt und unsicher sind.

In einer Reihe von Arbeiten, die größtenteils gemeinsam mit H. Kopfermann ausgeführt wurden[1]), ist die anomale Dispersion (a. D.) des elektrisch erregten Neon in der positiven Säule in der unmittelbaren Umgebung seiner im Rot-Gelb gelegenen Spektrallinien gemessen worden. Diese Linien entstehen durch Kombination der 4 s-Zustände s_5, s_4, s_3 und s_2 (in der alten Paschenschen Bezeichnung) mit den 10 p-Zuständen $p_{10} \cdots p_1$ (vgl. Fig. 1).

Bei diesen Messungen wird die für die a. D. maßgebende Größe[2])

$$\mathfrak{N}_{kj} = N_j f_{kj} \left(1 - \frac{N_k g_j}{N_j g_k}\right) \tag{1}$$

gemessen, wobei j den unteren, k den energetisch höheren Zustand kennzeichnet; N ist die Atomdichte, und die „Oszillatorenstärke" f_{kj} ist definiert durch die Beziehung

$$f_{kj} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \frac{m c^3}{8 \pi^2 \varepsilon^2 \nu_k^2} = A_{kj} \frac{g_k}{g_j} \cdot 1{,}509 \cdot \lambda_{kj}^2. \tag{2}$$

Hier bedeuten A die Übergangswahrscheinlichkeit (Ü.-W.) nach Einstein[3]), g die statistischen Gewichte der durch den Index j, k ... gekennzeichneten Zustände, ε und m Ladung und Masse des Elektrons und $\nu = c/\lambda$ die Schwingungszahl. Bei nicht zu hohen Stromstärken ist der Quotient

$$Q_{kj} \equiv N_k g_j / N_j g_k \tag{3}$$

---

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1927; H. Kopfermann u. R. Ladenburg, ebenda **48**, 26, 51, 1927; **65**, 167, 1930; R. Ladenburg u. S. Levy, ebenda **65**, 189, 1930. Diese Arbeiten werden im folgenden zitiert als U. a. D. I, II, III, V u. VI. — [2]) Vgl. U. a. D. I. — [3]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

klein gegen 1, so daß die unmittelbar gemessenen Größen $\mathfrak{N}$ nur von dem Produkt aus Atomdichte im *unteren* Zustand und Ü.-W. abhängen. Dies ist bei den genannten Versuchen und bei Neondrucken von 1 mm und darüber bis zu Stromstärken von etwa 100 mA der Fall, wie durch Messung der „Umkehrtemperatur“ [1]) der Neonlinien gezeigt wurde. Aus den $\mathfrak{N}$-Werten der zum gleichen unteren s-Zustand gehörigen Linien erhält man daher ohne weiteres die Relativwerte ihrer Ü.-W. A. Mißt man außerdem das „wahre“ Intensitätsverhältnis zweier zum gleichen oberen, aber verschiedenen unteren s-Zuständen gehörigen Linien, so ergibt sich das Verhältnis der diesen zugeordneten A-Werte. Unter „wahrer“ Intensität verstehen wir dabei die auf unendlich dünne Schicht reduzierte, also von Selbstabsorption befreite Intensität [2]), die nach Einsteins Definition der Ü.-W. A durch die Beziehung

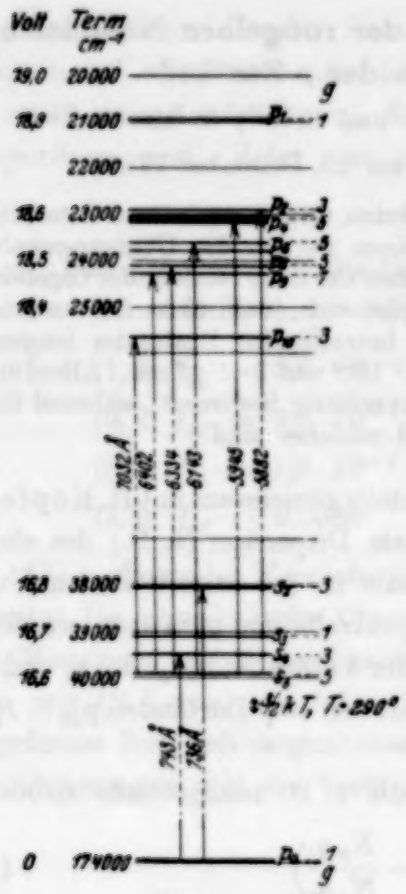


Fig. 1.

$$H_{kj}^{0} = N_k A_{kj} h \nu_{kj} \qquad (4)$$

gegeben ist. Auf diese Weise kann man daher die Relativwerte aller Ü.-W. der s—p-Linien berechnen. Dies ist für die zu s_5, s_4 und s_3 gehörigen Linien bereits früher geschehen [3]). Im folgenden werden die noch fehlenden Daten für die s_2-Linien nachgetragen. Damit sind alle A-Werte der von jedem der 10 p-Zustände aus möglichen Emissionsübergänge bekannt, und indem man diese für jeden der p-Zustände addiert, erhält man nach der bekannten Beziehung [4])

$$\sum_j A_{kj} = \bar{A} = \frac{1}{T} \qquad (5)$$

die Lebensdauer T der verschiedenen p-Zustände. Zunächst ergeben sich so natürlich nur die relativen T-Werte. Ihre absoluten Werte kann man wenigstens annähernd finden, indem man nach einem Hinweis von F. Reiche

[1]) Vgl. Hedwig Kohn, Phys. ZS. **29**, 49, 1928; U. a. D. V S. 175. — [2]) U. a. D. I S. 24 u. U. a. D. VI S. 193. — [3]) U. a. D. III S. 53, Tabelle 6. — [4]) Siehe R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 455, 1921.

in der früher angegebenen Weise[1]) mittels des f-Summensatzes den Absolutwert der Atomdichten abschätzt und damit angenähert die Absolutwerte der f und A erhält. Wir werden den folgenden Berechnungen den in U. a. D. V gefundenen f-Wert der Resonanzlinie 6402 $(s_5 - p_9)$ $f_{6402} = 0{,}5 \pm 0{,}3$ zugrunde legen[2]); die große Unsicherheit dieses Absolutwertes ist für die relative Größe der A- und T-Werte, auf die es uns wesentlich ankommt, belanglos.

Die zur Berechnung der A-Werte der s_2-Linien erforderlichen $\mathfrak{R}$-Werte haben wir schon früher gemessen[3]). Die dort gefundenen Werte werden im folgenden verwertet. Die Intensitätsverhältnisse geeigneter Linien haben wir neu bestimmt und unsere Ergebnisse mit den vorliegenden älteren Messungen von Dorgelo verglichen[4]). Dorgelo hat die Selbstabsorption möglichst eliminiert, indem er seinem Leuchtrohr etwas Wasserstoff zusetzte, der bekanntlich die metastabilen Zustände vernichtet und dadurch die Absorption der untersuchten Linien zum größten Teil unterdrückt. Wir haben bei unseren Versuchen[5]) die gemessene Intensität der leuchtenden Schicht endlicher Länge nach der in U. a. D. VI angegebenen Methode auf unendlich dünne Schicht reduziert. Wenn nämlich, wie im vorliegenden Falle durch besondere Versuche gezeigt wurde[6]), die Intensitätsverteilung der Linien Doppler-Verteilung ist, ist die Intensität einer Schicht der Dicke l

$$H^l = H^0 \cdot lS,$$

wobei H^0 die Intensität der unendlich dünnen Schicht ist und

$$S = 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{3!\sqrt{3}} \cdots (-1)^n \frac{C^n}{(n+s)!\sqrt{n+s}}$$

$$C = \frac{2\mathfrak{R}\,\varepsilon^2\, l}{m\,\nu_{kj}\,\bar{q}}, \quad \bar{q}^2 = \frac{8\,\bar{q}^2}{3\pi} = \frac{8\,R_0\,T}{\pi M};$$

---

[1]) U. a. D. I S. 23; U. a. D. V S. 185. — [2]) Aus diesem f-Wert ergibt sich nach Gleichung (2), daß

$$A_{kj} \cdot \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,\varepsilon^2\,\nu_{kj}^2} = \frac{1 \cdot 5 \cdot 3}{2 \cdot 7} = \frac{15}{14}, \text{ da } g_{p_9} = 7 \text{ und } g_{s_5} = 5 \text{ ist;}$$

da $1/A_{kj}$ im Falle der Resonanzlinie die wahre Lebensdauer T und $\frac{3\,m\,c}{8\,\pi^2\,\varepsilon^2\,\nu_{kj}^2}$ die Abklingungszeit τ eines klassischen Resonators der Frequenz ν_{kj} ist, so folgt in diesem Falle, daß T nahezu gleich τ ist. — [3]) U. a. D. VI S. 198, Tabelle 2. — [4]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925; H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 827, 1926. Vgl. ferner U. a. D. III S. 55, wo einige weitere Intensitätsverhältnisse angegeben sind, die Herr Dorgelo mit besonderer Sorgfalt gemessen und uns brieflich mitgeteilt hat. — [5]) Bei diesen Versuchen hat uns Herr Karl Gürgen in dankenswerter Weise lebhaft unterstützt. — [6]) Vgl. U. a. D. VI.

$\bar{q}$ ist dabei die mittlere Geschwindigkeit der Atome, T ihre Temperatur, R_0 die Gaskonstante, M das Molekulargewicht. In der zitierten Arbeit sind die Werte von S und $C \cdot S$ für eine große Zahl von Werten zwischen $C = 0{,}1$ und $C = 1000$ zusammengestellt[1]). Um die Intensitäten H_0 zu berechnen, müssen daher die Temperatur des Gases und vor allem die zugehörigen $\mathfrak{R}$-Werte bekannt sein. Bei unseren Intensitätsmessungen wurden deshalb die gleichen Rohrdimensionen und die gleiche Entladungsart verwendet wie bei den Messungen der a. D.

Die Form der benutzten Röhre geht aus der Fig. 2 hervor; die beiden eingeblasenen Fensterrohre an den Enden hatten den doppelten Zweck, die Länge der leuchtenden Säule scharf zu definieren und die Selbstumkehr der Linien nach Möglichkeit zu vermeiden. In der Tat sah man bei Untersuchung der Linien mit Perot-Fabry-Etalon von 30 mm Plattenabstand bis 100 mA an keiner Linie Selbstumkehr. Das Leuchtrohr wurde etwa 3 m vom Spektrographen[2]) entfernt aufgestellt, so daß die verschiedenen Teile der leuchtenden Schicht nahezu gleichmäßig zur Geltung kamen[3]). Die Intensitätsmessung selbst erfolgte photographisch-photometrisch in bekannter Weise mittels eines sorgfältig geeichten Platinstufenfilters und einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten W-Bandlampe. Die Meßergebnisse waren nicht voll befriedigend: dies Intensitätsverhältnis zweier zum gleichen *oberen* Zustand und zu verschiedenen unteren Zuständen gehörigen Linien soll theoretisch unabhängig von der Stromstärke sein; die bei verschiedenen Stromstärken (zwischen 20 und 200 mA) gemessenen Werte zeigten zwar keinen systematischen Gang, streuten aber beträchtlich (um 15 bis 20%). Die Ursache liegt wohl in der nicht genügend genauen Kenntnis der $\mathfrak{R}$-Werte. In das Intensitätsverhältnis zweier Linien geht ja das Verhältnis der S-Werte ein, so daß sich Meßfehler in $\mathfrak{R}$ eventuell addieren[4]).

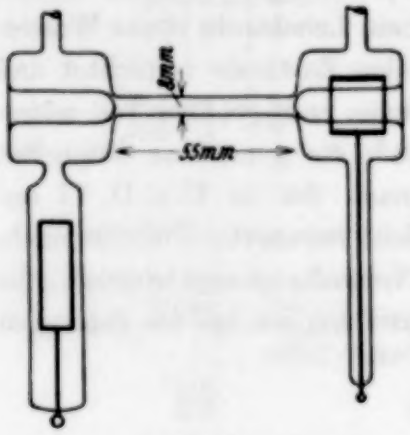


Fig. 2.

---

[1]) U. a. D. VI S. 204, Tabelle 4. — [2]) Benutzt wurde ein Glasspektrograph von Schmidt & Haensch mit zwei Rutherford-Prismen und Objektiven von etwa 50 cm Brennweite f : 10. — [3]) Das Leuchtrohr wurde nicht auf den Spektrographen abgebildet. — [4]) Die benutzten C-Werte lagen zwischen 4 und 30, die entsprechenden S-Werte zwischen 0,37 und 0,07.

Zur Berechnung der A-Werte der s_2-Linien wurden die Intensitätsverhältnisse der Linien 5945 ($s_5 p_4$) : 6678 ($s_2 p_4$) sowie 5882 ($s_5 p_2$) : 6598 ($s_2 p_2$) verwendet. Die erhaltenen Mittelwerte waren 0,53 und 0,50. Dorgelo (a. a. O.) fand für diese Verhältnisse die Werte 0,55 und 0,53. Eine etwas weniger gute Übereinstimmung mit Dorgelos Resultaten wurde für die Intensitätsverhältnisse der Linien 5944 : 6096, 5881 : 6163, 6217 : 6532 und 6334 : 6506 erhalten, die deshalb für die Berechnung der A-Werte nicht benutzt wurden.

Aus den angegebenen Intensitätsverhältnissen ergibt sich zunächst mittels Gleichung (4) das zugehörige Verhältnis der A-Werte, und bei Kenntnis der A-Werte der s_5-Linien auch die der s_2-Linien.

Die A-Werte der s_2-Linien wurden folgendermaßen erhalten: aus $f_{6402} = 0{,}5$ (siehe oben) folgt sofort nach Gleichung (2)

$$A_{6402}\,(s_5 p_9) = 5{,}78 \cdot 10^7.$$

Die A-Werte der übrigen s_5-Linien wurden größtenteils nicht der Tabelle 6 in U. a. D. III entnommen (siehe oben), vielmehr wurden die neueren etwas genaueren $\mathfrak{R}$-Werte der Tabelle 1 in U. a. D. V benutzt, die Unterschiede gegen die älteren Messungen betragen jedoch nur 10 bis 15%. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei zugleich die Quantengewichte g der oberen Zustände und die zugehörigen f-Werte angegeben sind[1]).

Tabelle 1.

λ	Termbezeichnung	g_p	f	A
5882*	$s_5 p_2$	3	$0{,}06_7$	$2{,}1_2 \cdot 10^7$
5945	$s_5 p_4$	5	0,09	1,7
5975*	$s_5 p_5$	3	$\sim 0{,}03$	$\sim 0{,}9$
6143	$s_5 p_6$	5	$0{,}18_5$	$3{,}2_5$
6217*	$s_5 p_7$	3	0,05	1,5
6334	$s_5 p_8$	5	$0{,}12_5$	$2{,}0_7$
6402	$s_5 p_9$	7	0,500	$5{,}7_8$
7032	$s_5 p_{10}$	3	$0{,}14_5$	$3{,}2_4$

Mittels der A-Werte der Linien 5945 und 5882 und der obigen Intensitätsverhältnisse ergeben sich für die s_2-Linien 6678 und 6518 die Werte

$$A_{6678} = 3{,}62 \cdot 10^7 \quad \text{und} \quad A_{6598} = 4{,}85 \cdot 10^7.$$

[1]) Die mit einem Stern (*) versehenen Linien sind nur in U. a. D. III untersucht, sie haben die kleinsten f-Werte.

Andererseits kann man natürlich das Verhältnis dieser Werte aus den Messungen der zugehörigen $\mathfrak{R}$-Werte entnehmen (U. a. D. VI, Tabelle 2). Diese sind zwischen 20 und 400 mA ausgeführt, jedoch sind die Werte bei 20 mA noch sehr klein und deshalb relativ ungenau, und bei über 100 mA machen sich die Werte von Q [Gleichung (3)] bereits bemerkbar, so daß das Klammerglied $(1 - Q)$ in Gleichung (1) nicht mehr gleich 1 gesetzt werden kann. Zur Berechnung der A-Werte sind deshalb nur die Werte bei 50 und 100 mA benutzbar, die in Tabelle 2 angegeben sind[1]). Daselbst finden sich ferner die aus diesen $\mathfrak{R}$-Werten nach Gleichung (1) (mit Vernachlässigung von Q) berechneten relativen f-Werte bei den zwei Stromstärken und ihr Mittelwert. Sie sind auf den f-Wert der Resonanzlinie 5882 bezogen; dieser wird wie folgt berechnet: Mittels der oben angegebenen A-Werte der Linien 6678 und 6598 erhält man nach Gleichung (2) die zugehörigen absoluten f-Werte 0,406 und 0,318 und hieraus sowie mittels der $\mathfrak{R}$-Werte der Tabelle 2 den absoluten f-Wert der Linie 5852. So ergibt sich im Mittel der bei 50 mA und bei 100 mA gefundenen $\mathfrak{R}$-Werte aus dem f-Wert der Linie 6678: $f_{5852} = 0{,}194$, aus dem f-Wert der Linie 6598: $f_{5852} = 0{,}245$, den Mittelwert 0,22 haben wir in Tabelle 2 zugrunde gelegt

Tabelle 2.

		g_p	$\mathfrak{R}_{50\,\mathrm{mA}}$	f	$\mathfrak{R}_{100\,\mathrm{mA}}$	f	f_{Mittel}	A
5852	$s_2 p_1$	1	0,60	0,22	0,91	0,22	0,22	$12{,}8 \cdot 10^7$
6598	$s_2 p_2$	3	0,75	$0{,}27_5$	1,22	$0{,}29_5$	$0{,}28_5$	4,32
6678	$s_2 p_4$	5	1,20	0,44	1,99	0,48	0,46	4,10
6717	$s_2 p_5$	3	0,75	$0{,}27_5$	1,22	$0{,}29_5$	$0{,}28_5$	4,17
6929	$s_2 p_6$	5	1,20	0,44	1,71	$0{,}41_5$	0,43	3,56
7174	$s_2 p_8$	5	0,3	0,11	0,40	$0{,}09_7$	0,10	0,80

und damit sämtliche f-Werte und die zugehörigen A-Werte der s_2-Linien berechnet. Dann wird $A_{6678} = 4{,}1$ statt 3,62 und $A_{6598} = 4{,}32$ statt 4,85, die Unterschiede liegen innerhalb der Meßfehler[2]). Denn es ist zu bedenken, daß in die Berechnung dieser Werte die $\mathfrak{R}$-Werte von drei Linien und das Intensitätsverhältnis zweier Linien eingeht und daß sich die verschiedenen Meßfehler eventuell addieren.

[1]) Durch graphische Darstellung des Verlaufs der $\mathfrak{R}$-Werte im ganzen untersuchten Strombereich ergaben sich kleine Korrektionen der gemessenen Werte, die in Tabelle 2 angebracht sind, so daß sich die dort angegebenen Werte zum Teil ein wenig von denen der Tabelle 2 in U. a. D. VI unterscheiden. — [2]) Berechnet man rückwärts aus diesen A-Werten und denen der s_5-Linien die Intensitätsverhältnisse der Linien 5945 : 6678 und 5882 : 6598, so ergeben sich die Werte 0,46 und 0,55 statt der von uns gemessenen Werte 0,53 und 0,50 (Dorgelo fand 0,55 und 0,53).

Die noch fehlenden A-Werte der s_3- und s_4-Linien sind der Tabelle 6, U. a. D. III zu entnehmen. Folgende Tabelle 3 enthält die dort angegebenen relativen A-Werte, die mit $A_{6402} = 5{,}78 \cdot 10^7$ berechneten absoluten A-Werte der s_3- und s_4-Linien sowie die zugehörigen f-Werte.

Tabelle 3.

λ	Termbezeichnung	A bezogen auf $A = 6402$	absolute A-Werte	f
6402	$s_5 p_9$	1	$5{,}7_8 \cdot 10^7$	0,500
6030	$s_4 p_2$	$\sim 0{,}20$	$\sim 1{,}2 \cdot 10^7$	$\sim 0{,}06$
6074	$s_4 p_3$	1,35	7,8	0,14
6096	$s_4 p_4$	0,41	$2{,}3_6$	0,22
6128	$s_4 p_5$	$< 0{,}1$	$< 0{,}6$	$< 0{,}03$
6304	$s_4 p_6$	0,16	$0{,}9_2$	0,09
6383	$s_4 p_7$	0,72	$4{,}1_7$	$0{,}25_6$
6506	$s_4 p_8$	0,59	3,4	0,36
7245	$s_4 p_{10}$	0,31	1,8	0,14
6163	$s_3 p_2$	0,42	$2{,}4_4$	0,42
6266	$s_3 p_5$	0,68	$3{,}9_3$	0,68
6532	$s_3 p_7$	0,37	$2{,}1_4$	0,41

Sämtliche in Tabelle 1 bis 3 angegebenen A-Werte sind in Tabelle 4 übersichtlich zusammengestellt. Ferner sind alle zu einem bestimmten oberen (p-) Zustand sowie alle zu einem bestimmten unteren (s-) Zustand gehörigen A-Werte zusammengezählt, erstere sind in der Vertikalreihe unter $\sum_s A$, letztere in der untersten Horizontalreihe unter $\sum_p A$ aufgeführt, die reziproken Werte der erstgenannten Summe sind nach Gleichung (5) die Lebensdauer der p-Zustände.

In der Zusammenstellung fehlen nur Angaben für die Linien $s_4 p_1$ (5400), $s_2 p_3$ (6652), $s_2 p_1$ (7024), $s_3 p_{10}$ (7438) und $s_2 p_{10}$ (8082), deren a. D.-Effekte so klein sind, daß sie nicht gemessen werden konnten[1]) — ihre A-Werte spielen daher bei der Summation keine wesentliche Rolle. Die mit 0 bezeichneten Kombinationen sind nicht bekannt und durch die Auswahlregeln „verboten", ihre A-Werte sind daher praktisch Null. Der Effekt der Linie $s_4 p_5$ (6128) ist zwar merklich, aber so klein, daß nur ein oberer Grenzwert ihres A-Wertes angegeben werden kann. Die größten A-Werte besitzen die Linien $s_5 p_9$ (6402), $s_4 p_3$ (6074) und $s_2 p_1$ (5852) — von ihnen ist die erstere eine wahre Resonanzlinie, da p_9 *nur* mit s_5 kombiniert, die beiden anderen sind Quasi-Resonanzlinien, da ihre oberen Zustände zwar noch mit je einem anderen unteren Zustand kombinieren, jedoch nur mit sehr geringer Ü.-W.

[1]) Die Abkürzung s. kl. in der Tabelle bedeutet „sehr klein", ein Fragezeichen (?), daß die a. D. der betreffenden Linie nicht untersucht worden ist.

Tabelle 4.

Terme		$A_{ps} \times 10^{-7}$				$\sum_s A \times 10^{-7}$	$1/\sum A = T$
		$^3P_2$ s_5	$^3P_1$ s_4	$^3P_0$ s_3	$^1P_1$ s_2		
$^1S_0$	p_1	0	s.kl.	0	12,8	13	$0{,}8 \cdot 10^{-8}$
$^3P_1$	p_2	$2{,}1_2$	$\sim 1{,}2$	$2{,}4_4$	$4{,}3_2$	10	1,0
$^3P_0$	p_3	0	7,8	0	s. kl.	8	$1{,}2_5$
$^3P_2$	p_4	1,7	$2{,}3_6$	0	$4{,}1_0$	8,2	1,2
$^1P_1$	p_5	$\sim 0{,}9$	$< 0{,}6$	$3{,}9_3$	$4{,}1_7$	$< 9{,}6$	$> 1{,}0_4$
$^3D_2$	p_6	$3{,}2_5$	$0{,}9_2$	0	$3{,}5_6$	7,7	1,3
$^3D_1$	p_7	1,5	$4{,}1_7$	$2{,}1_4$	s. kl.	7,8	1,3
$^1D_2$	p_8	$2{,}0_7$	3,4	0	$0{,}8_0$	6,3	1,6
$^3D_3$	p_9	$5{,}7_8$	0	0	0	5,8	1,7
$^3S_1$	p_{10}	$3{,}2_4$	1,8	?	?	$> 5{,}0$	$< 2{,}0$
$\sum_p A \cdot 10^{-7} =$		20,5	22,5	8,5	30		

Wenn man von den geringen Unregelmäßigkeiten bei p_3 und p_5, die innerhalb der Meßfehler liegen, absieht, ist die systematische Zunahme der Lebensdauer von p_1 nach p_{10} unverkennbar. Die Lebensdauer des energetisch tiefsten Zustandes p_{10} ist annähernd doppelt so groß wie die des energiereichsten Zustandes p_1. Dies bemerkenswerte Ergebnis ist unabhängig von der Unsicherheit des Absolutwertes der Lebensdauer.

Vorliegende Messungen wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie im Jahre 1931 ausgeführt, die Auswertung und Veröffentlichung der Meßergebnisse hat sich aus äußeren Gründen bis jetzt verzögert. Wir möchten dem damaligen Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Haber, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung der für die Versuche benötigten beträchtlichen Hilfsmittel und Apparate auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

Grundlage einer statistischen Thermodynamik der Molekularsysteme.

Von **Thorstein Wereide** in Oslo.

(Eingegangen am 27. Januar 1934.)

Es wird zunächst die Entropie eines idealen Punktsystems und dann die Entropie S eines beliebigen Molekularsystems berechnet, indem die abgeleiteten Formeln lediglich mit den Molekularkonstanten c_v, c_p, m, k und den vorläufig unbekannten Konstanten a, b und ω aufgebaut werden. Empirische Daten zeigen, daß die letzteren die folgenden Werte haben müssen:

$a = h^3$ (Plancks Quantentheorie),
$b = 1$ (Nernsts Wärmesatz) und
$\omega =$ Molekularvolumen.

Für mehratomige Gase muß die Konstante $a = h^3$ durch andere Quantenfunktionen ergänzt werden. Die Bedingung $\delta S = 0$, oder $d\delta S = 0$, eventuell mit einer nachfolgenden Integration, gibt unmittelbar die thermodynamischen Gesetze für Verdampfen, Schmelzen, Absorption, Osmose, chemische Reaktionen, Elektrodenpotentiale usw. Die abgeleiteten Gesetze stimmen in erster Annäherung mit den klassischen überein, gehen aber in einzelnen Punkten über diese hinaus.

1. Historisch-terminologische Bemerkungen.

Die klassische Thermodynamik wird mit den vier Größen aufgebaut[1]):

$U =$ Energie des betreffenden Systems,
$Q = G =$ Wärmeinhalt oder gebundene Energie,
$A = F =$ Arbeitsinhalt oder freie Energie und
$S =$ Entropie.

Von diesen vier Größen sind die drei ersten verbunden durch den ersten Hauptsatz der Wärmelehre

$$\mathrm{d}U = \Delta Q + \Delta F,$$

wo das Zeichen Δ (anstatt d) bedeutet, daß F und Q nicht, wie U, Zustandsfunktionen sind.

Es wirkt in der Literatur etwas verwirrend, daß, während einzelne Verfasser U als die Totalenergie definieren, sie von anderen als die „innere" Energie bezeichnet wird. Der Gegensatz zwischen diesen zwei Bezeichnungen ist nur scheinbar. Die bei thermodynamischen Prozessen in Betracht kommende Energie kann nämlich aus folgenden Gründen als innere Energie bezeichnet werden.

---

[1]) M. Planck, Thermodynamik 1927, S. 43, 46 u. 108.

1. Eine makroskopisch meßbare oder äußere kinetische Energie kommt in der Thermodynamik nicht in Betracht.

2. Die Energie kann als lokalisiert innerhalb der Oberfläche des Systems angesehen werden.

3. Bei idealen nicht entarteten Gasen tritt das Volumen in der Energiefunktion nicht explizit auf. Ein ideales einatomiges Gas, bestehend aus n Molekülen mit der spezifischen Wärme c_v pro Molekül hat ja die Energie

$$U = n \tfrac{3}{2} k T = n c_v T, \tag{1}$$

wo das Volumen nicht auftritt.

Die vierte Größe S ist aus den drei ersten durch die Definition

$$\mathrm{d}S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U - \Delta F}{T} \tag{2}$$

abgeleitet, wobei die Änderungen unendlich nahe dem Gleichgewicht verlaufen.

Aus dieser Formel als Grundlage leitet man in der klassischen Thermodynamik zunächst eine Reihe von Relationen ab, welche auf die molekulare oder atomistische Struktur der Materie keine Rücksicht nehmen.

In zwei typischen Fällen ist aber die klassische Methode so durchgeführt worden, daß die molekular-atomistischen Eigenschaften der Materie deutlich hervortreten. In bekannter Weise leitet man aus (2) zunächst die Clausius-Clapeyronsche Formel für den Verdampfungsvorgang ab:

$$l = T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \Delta V, \tag{3}$$

wo l = Verdampfungswärme pro Molekül,
ΔV = Volumenzuwachs pro Molekül während der Verdampfung und
p = Sättigungsdruck des Dampfes sind.

Die Integration dieser Gleichung gibt

$$\ln p = -\frac{l_0}{k T} + \frac{c_{p_0}}{k} \ln T + \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{k T^2} \int_0^T (c_s - c_0)\, \mathrm{d}T + \gamma_p, \tag{4}$$

wo l_0 = Grenzwert von l bei abnehmender Temperatur,
c_{p_0} = der konstante Teil der spezifischen Wärme des Dampfes,
c_s = der variable Teil derselben,
c_0 = spezifische Wärme des Kondensats und
γ_p = eine für jedes Dampfmolekül charakteristische Konstante sind.

Experimentelle Messungen von γ_p auf Grundlage der obigen Gleichung sind für einatomige Gase in Übereinstimmung mit dem Resultat

$$\gamma_p = \ln (2\pi m)^{3/2} k^{5/2} h^{-3},$$

eine Relation, die andererseits auf statistischem Wege abgeleitet worden ist[1]).

Handelt es sich nicht um Gase, sondern um Prozesse, die in kondensierten Systemen ablaufen, so benutzt man anstatt der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Gleichung von Gibbs-Helmholtz:

$$A - R = T \frac{\mathrm{d}\, A}{\mathrm{d}\, T}, \tag{5}$$

wo A = innere Arbeit und

R = freigewordene Wärme während des Prozesses sind.

Die Integration dieser Gleichung gibt die bekannte Relation[2]):

$$A = R_0 - T \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{T^2} \int_0^T \sum \mathrm{d}\, n\, c_p\, \mathrm{d}\, T + J\, T, \tag{6}$$

wo $\mathrm{d}\, n$ die in der Relationsgleichung auftretenden Koeffizienten bedeutet und J eine für die betreffende Molekularreaktion charakteristische Konstante ist.

Für hinreichend kleine Temperaturen wird

$$A = R_0 + J\, T, \tag{7}$$

woraus

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = J, \tag{8}$$

eine Größe, die nach Nernst angenähert gleich Null gesetzt werden kann.

Die zwei Differentialgleichungen, deren Integration zu den erwähnten Resultaten geführt hat, gründen sich auf Kreisprozesse, die unter Beobachtung von (2) ausgeführt werden.

Im folgenden soll zunächst auf Grundlage der statistischen Mechanik eine allgemeine Entropieformel für Molekularsysteme abgeleitet werden, worin die molekularen Konstanten c_v, c_p usw. explizit auftreten.

Wenn diese Entropiefunktion gefunden ist, benutzen wir als Kriterium des thermodynamischen Gleichgewichtes die Bedingung

$$\delta S = 0,$$

d. h. die Entropie hat ihr Maximum erreicht, wobei eine virtuelle Verschiebung[3]) im Gleichgewichtszustand die Entropie nicht ändert.

---

[1]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 243. — [2]) l. c. S. 58. — [3]) M. Planck, Thermodynamik S. 186.

Nötigenfalls können wir diese Gleichung einer realen Differentiation[1]) unterwerfen, also

$$\mathrm{d}\delta S = 0,$$

und endlich kann man versuchen, diese Gleichung zu integrieren.

Wie a priori zu erwarten ist, führt diese *direkte* Methode zu Gesichtspunkten, die in vielen Fällen über die klassische Methode hinausgehen.

Um die spätere Darstellung zu erleichtern, werden wir schon hier die Energie einer dispersen Phase generell formulieren.

Für Gase gilt nach (1):

$$\mathrm{d}U = c_v\,\mathrm{d}T = \Delta Q + \Delta A.$$

Wie schon die klassische Thermodynamik gezeigt hat, besteht zwischen Gasmolekülen und der dispersen Phase einer Lösung eine große Analogie. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, die Terminologie der Gase soviel wie möglich auf die Lösungen zu übertragen.

Betrachtet man zunächst eine homogene Flüssigkeit von n_0 Molekülen mit der spezifischen Wärme c_0, so kann man, wenn man von Volumenänderungen absieht, schreiben:

$$\Delta Q_0 = n_0 c_0 \mathrm{d}T.$$

Löst man n Moleküle in der Flüssigkeit auf und untersucht man jetzt die Wärmezufuhr, so muß man ein neues Glied hinzufügen und bekommt

$$\Delta Q = n_0 c_0 \mathrm{d}T + nc\,\mathrm{d}T. \tag{9}$$

Der Faktor c ist eine für jedes Molekül des gelösten Stoffes charakteristische Größe, die aber relativ ist, d. h. sie hängt nicht nur von dem gelösten Stoffe ab, sondern auch von dem Lösungsmittel. Für konzentrierte Lösungen wird auch die Konzentration hineinspielen.

Wir sehen also, daß der Wärmeinhalt der dispersen Phase einer Lösung sich in derselben Form ausdrücken läßt wie für ein Gas. Dies gilt auch für den Arbeitsinhalt. Denkt man sich die disperse Phase einer Lösung mittels einer semipermeablen Membran von dem Lösungsmittel getrennt, so wird bei der Verschiebung der Membran eine osmotische Arbeit geleistet, die sich auf die disperse Phase bezieht, während ein eventueller Rest ΔA_0 der Totalarbeit dem Lösungsmittel zugeschrieben werden muß. Wir können also allgemein schreiben

$$\Delta Q = n_0 c_0\,\mathrm{d}T + nc\,\mathrm{d}T - \Delta A_0 - \Delta A.$$

---

[1]) M. Planck, Thermodynamik S. 186.

Substituiert man hier

$$c_0 = \frac{\partial u_0}{\partial T} \quad \text{und} \quad c = \frac{\partial u}{\partial T},$$

so bekommt man zuletzt

$$\Delta Q = n_0 \mathrm{d}u_0 + n\,\mathrm{d}u - \Delta A_0 - \Delta A. \tag{10}$$

Wir stoßen in der folgenden Theorie der Lösungen auf das Integral

$$\int_1^T \frac{\mathrm{d}u}{T}$$

für die Moleküle, die an der Gleichgewichtsreaktion *nicht* teilnehmen. Ist ϑ die eutektische Temperatur, wobei sämtliche Moleküle ausfrieren (bei dem reinen Lösungsmittel der Gefrierpunkt) und ist s die zugehörige Schmelzwärme, so gilt

$$\int_1^T \frac{\mathrm{d}u}{T} = \int_\vartheta^T \frac{c\,\mathrm{d}T}{T} + \frac{s}{\vartheta} + \int_1^\vartheta \frac{c'\,\mathrm{d}T}{T},$$

wo c' sich auf die ausgefrorene Phase bezieht. Eine entsprechende Formel läßt sich auch für Ionen aufstellen. Bei diesem Integral handelt es sich aber nicht darum, die Rechnung in jedem Falle auszuführen, sondern darum, daß ein solches Integral theoretisch aufgestellt werden kann. Praktisch kommt das Integral immer in der folgenden Differenzform vor:

$$\int_1^T \frac{\mathrm{d}u - \mathrm{d}u_0}{T},$$

wo u und u_0 die Energie desselben Moleküls in zwei angrenzenden Phasen bedeuten. Führt man die negative Reaktionswärme l ein, so bekommt man mittels partieller Integration

$$\int_1^T \frac{\mathrm{d}u - \mathrm{d}u_0}{T} = \int_1^T \frac{\mathrm{d}l}{T} = \frac{l - l_1}{T} + \int_1^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_1^T \frac{\partial l}{\partial T}\,\mathrm{d}T$$

$$= \frac{l - l_0}{T} + \int_1^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_0^T \frac{\partial l}{\partial T}\,\mathrm{d}T - l_1 + l_0. \tag{11}$$

2. Statistisch-mechanische Grundlage.

Wir betrachten zunächst ein System von n *materiellen Punkten ohne potentielle Energie* und führen in bekannter Weise die generalisierten Ko-

ordinaten $q_1, q_2, q_3, \ldots$ bzw. $x_1, y_1, z_1, \ldots$ zur Angabe der Stellung der Moleküle im Raume und die Impulskoordinaten $p_1, p_2, p_3, \ldots$ bzw. $m_1\dot{x}_1, m_1\dot{y}_1, m_1\dot{z}_1, \ldots$ zur Angabe der Impulse der Moleküle ein.

Man fragt nach der Wahrscheinlichkeit $P_{d\tau}$ dafür, daß der $6n$-dimensionale Zustandspunkt sich innerhalb des Zustandslements

$$d\tau = dq_1 \ldots dq_{3n},\ dp_1 \ldots dp_{3n}$$

befindet.

Die Größe

$$D = \frac{P_{d\tau}}{d\tau}$$

kann als die Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet werden. Diese Größe besteht aus zwei Faktoren

$$D = D_U D_V,$$

die wieder in Elementarfaktoren zerlegt werden können:

$$D_U = D_{p_1} \ldots D_{p_{3n}},$$
$$D_V = D_{q_1} \ldots D_{q_{3n}}.$$

Die Bedingung für statistisches Gleichgewicht im System lautet dann

$$\frac{\partial D}{\partial t} = 0,$$

oder nach Substitution der Kontinuitätsgleichung

$$-\frac{\partial D}{\partial t} = \Sigma\left[\frac{\partial}{\partial p}(D\,\dot{p}) + \frac{\partial}{\partial q}(D\,\dot{q})\right] = 0.$$

Wenn man hier die Hamiltonschen Gleichungen

$$\dot{p} = \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_p \quad \text{und} \quad \dot{q} = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_q$$

einführt, bekommt man

$$\Sigma\left[\frac{\partial D}{\partial q}\,\dot{q} + \frac{\partial D}{\partial p}\,\dot{p}\right] = 0,$$

d. h.: Im statistischen Gleichgewicht hat D denselben Wert für die verschiedenen Elemente $d\tau$ in dem $6n$-dimensionalen Zustandsraume. Die Gleichung kann geschrieben werden

$$\Sigma\left(\frac{\partial D}{\partial q}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_q = \Sigma\left(\frac{\partial D}{\partial p}\right)_q \left(\frac{\partial U}{\partial q}\right)_p.$$

Da hier die einzelnen Koordinaten q, p von den anderen unabhängig sind, wird

$$\left(\frac{\partial D}{\partial U}\right)_p = \left(\frac{\partial D}{\partial U}\right)_q.$$

d. h. im Zustand des statistischen Gleichgewichts hängt D nur von der Energie des Systems ab[1]).

Da weiter definitionsmäßig

$$\int D \, \mathrm{d}\tau = 1$$

und D, wie oben gesagt, konstant ist, bekommt man

$$DZ = 1,$$

wo $Z = \int \mathrm{d}\tau$ der $6\,n$-dimensionale Zustandsraum ist, der von dem Zustandspunkte durchlaufen wird.

1. Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte D_U.

Für eine beliebige Impulskoordinate gilt

$$\overline{p^2} = \int_{-\infty}^{\infty} D_p \, p^2 \, \mathrm{d}\, p = m\,k\,T,$$

wo m = Masse des Moleküls,
k = Gaskonstante pro Molekül und
T = absolute Temperatur.

Weiter gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} D_p \, \mathrm{d}\, p = 1.$$

Diese Bedingungen werden durch die Funktion

$$D_p = (2\pi m\,k\,T)^{-1/2} \, e^{-\frac{p^2}{2 m k T}}$$

befriedigt. Hier läßt sich die Energie des Systems

$$U = \sum \frac{p^2}{2m}$$

substituieren und man bekommt

$$D_U = (2\pi m_1 k\,T)^{-\frac{3 n_1}{2}} \, (2\pi m_2 k\,T)^{-\frac{3 n_2}{2}} \ldots e^{-\frac{U}{k T}},$$

wo n_1 = die Zahl der Moleküle mit der Masse m_1,
n_2 = die Zahl der Moleküle mit der Masse m_2 usw.

2. Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte D_V.

Wenn man ein *individuelles* Molekül betrachtet, ist

$$D_{q_1 q_2 q_3} = \frac{1}{V}.$$

---

[1]) W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics.

Positive Vertauschungsregel. Wenn n gleichartige Moleküle vorhanden sind, muß die obige, theoretisch richtige, Wahrscheinlichkeitsdichte aus praktischen Gründen mit n multipliziert werden, weil man experimentell die Moleküle nicht unterscheiden kann. Wir müssen also schreiben

$$D_{q_1 q_2 q_3} = \frac{n}{V}$$

und bekommen

$$D_V = \left(\frac{n_1}{V}\right)^{n_1} \left(\frac{n_2}{V}\right)^{n_2} \dots$$

Negative Vertauschungsregel. Molekülzahlen, welche durch die obige, aus praktischen Gründen bedingte Vertauschungsregel eingeführt worden sind, sollen bei Ausführung der Variationsbedingung δ nicht berücksichtigt werden.

Dies bedeutet, daß bei Aufstellung der Bedingung

$$D = \text{Minimum}$$

die Molekülzahlen in den Klammern außer acht gelassen werden müssen.

Als Resultat bekommt man

$$D = D_U D_V = [(2\pi e m_1 k T)^{-3/2} n_1 V^{-1}]^{n_1} [(2\pi e m_2 k T)^{-3/2} n_2 V^{-1}]^{n_2} \dots$$

oder wenn man $Z = 1/D$ bildet

$$Z = [(2\pi e m_1 k T)^{3/2} n_1^{-1} V]^{n_1} [(2\pi e m_2 k T)^{3/2} n_2^{-1} V]^{n_2} \dots \tag{12}$$

Bildet man das Differential von $k \ln Z$ mit T und V als Variablen, bekommt man

$$\mathrm{d}k \ln Z = \sum n_i \tfrac{3}{2} k \frac{\mathrm{d}T}{T} + \sum n_i k \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{\sum n_i \mathrm{d}u_i + p \mathrm{d}V}{T},$$

wo u_i = die Energie pro Molekül und p = der Druck des Molekülsystems.

Da also die Funktion $k \ln Z$ dasselbe Differential wie die klassische Entropie hat, sind wir berechtigt, die zwei Funktionen zu identifizieren und bekommen

$$S = k \ln Z$$

oder

$$S = \sum n_i k \ln (2\pi e m_i k T)^{3/2} V n_i^{-1} \tag{13}$$

und

$$\mathrm{d}S = \frac{\sum n_i \mathrm{d}u_i + p \mathrm{d}V}{T}. \tag{14}$$

3. Verallgemeinerung auf reale Systeme.

Das Obige gilt zunächst nur für ein ideales Punktsystem. Um das Resultat auf ein beliebiges reales System zu generalisieren, kann man

folgendermaßen verfahren. Man definiert die Wahrscheinlichkeitsdichte D des realen Systems genau wie bei dem idealen Punktsystem. Man denkt sich weiter das reale System in Temperatur- und Druckgleichgewicht mit dem idealen Punktsystem. Es sei die Wahrscheinlichkeitsdichte des letzteren D_0. Da die Wahrscheinlichkeitsdichte des Doppelsystems gleich DD_0 ist und diese ein Minimum haben soll, wird bei einer virtuellen Verschiebung

$$\delta \ln DD_0 = \delta \ln D + \delta \ln D_0 = 0.$$

Da weiter nach der klassischen Thermodynamik

$$\delta S + \delta S_0 = 0$$

ist, wo der Wert von S noch unbekannt ist, und da weiter, wie oben gesehen,

$$S_0 = -k \ln D_0,$$

so wird für das reale System

$$\delta S = -\delta k \ln D = \delta k \ln D_0 = -\frac{\sum n_0 \delta u_0 + p_0 \delta V_0}{T}.$$

Da das Doppelsystem isoliert ist und Gleichgewicht zwischen den zwei Systemen besteht, wird weiter

$$\sum n_0 \delta u_0 + p_0 \delta V_0 + \sum n \delta u + p \delta V = 0.$$

woraus folgt

$$\delta S = -\delta k \ln D = \frac{\sum n \delta u + p \delta V}{T} \tag{15}$$

ganz wie für das ideale Punktsystem[1]).

Da also die Funktion des realen Systems

$$k \ln Z = -k \ln D$$

dasselbe Differential wie die klassische Entropie hat, und diese nur durch sein Differential definiert ist, sind wir berechtigt, die hingeschriebene Funktion mit der klassischen Entropie zu identifizieren und bekommen

$$S = k \ln Z = -k \ln D. \tag{16}$$

Die Aufgabe besteht also zunächst darin, das Zustandsvolumen Z zu berechnen. Wie die Quantenmechanik gezeigt hat, kann dies bei Einführung spezieller Quantenbedingungen geschehen. Es gibt aber auch einen anderen, rein empirischen Weg, welcher hier benutzt werden soll.

[1]) Für Prozesse, die ohne Änderung des Volumens ablaufen, bekommt man die bekannte statistische Formel

$$D = K e^{-\frac{U}{kT}}, \quad K = \text{konstant}.$$

Anstatt a priori Quantenbedingungen einzuführen, werden wir in dem Zustandsvolumen Z vorläufig unbekannte, für jedes Molekül charakteristische Faktoren einführen, deren Werte empirisch zu bestimmen sind. Diese Methode hat den Vorteil, daß unsere Formeln die generelle Form beibehalten, welche für die klassische Thermodynamik charakteristisch ist.

3. Die Entropie eines beliebigen Molekülsystems.

A. Die Entropie eines realen Gases.

Ein reales Gas unterscheidet sich von dem obigen, idealen Punktsystem in zwei Beziehungen, die je eine Korrektur der Formel (12) veranlassen.

1. Berücksichtigung der intramolekularen Energie. Da der variable Teil der intramolekularen Energie in der Nähe des absoluten Nullpunktes gegen Null konvergiert, kann diese Energie bei der Temperatur $T = 1$ als konstant angesehen werden[1]), weshalb wir diese Temperatur als Ausgangstemperatur für die Berechnung wählen. Bei dieser Temperatur müssen wir erwarten, daß das Zustandsvolumen Z des realen Gases durch die Formel (12) ausgedrückt werden kann, mit dem Unterschied, daß man für jedes Molekül eine unbekannte Konstante hinzufügt. Das kann auch so ausgedrückt werden, daß man das Zustandsvolumen Z mit einem vorläufig unbekannten Quantum a_i als Einheit mißt. Also wird bei $T = 1^0$ die Entropie gleich

$$\sum n_i k \ln (2\pi e m k)^{3/2} V (n_i a_i)^{-1}.$$

Bei der Temperatur T kommt hierzu nach (15)

$$\sum n_i \int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T}.$$

2. Berücksichtigung der freien Energie. Es sei F der Teil der potentiellen Energie, der in Arbeit verwandelt werden kann. Eine solche, eventuell vorhandene Energie veranlaßt ein neues Zusatzglied in der Entropieformel von der Form

$$\mathrm{d}\, S_F = -\frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial V}\mathrm{d}\, V,$$

d. h.

$$S_F = -\frac{F}{T} + \text{konst.}$$

---

[1]) Falls Experimente zeigen sollten, daß die spezifische Wärme bei $T = 1$ noch eine meßbare Größe ist, würde dies nur ein Zusatzglied in den abgeleiteten Formeln bedingen.

Da $S_F \to 0$, wenn $V \to \infty$, weil die Entropieformel dann in die obige übergehen muß, wird

$$S_F = -\frac{F}{T}.$$

Die totale Entropie des realen Gases wird also

$$S = \sum n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} + k \ln (2\pi e m k)^{3/2} V (n_i a_i)^{-1} \right] - \frac{F}{T}. \qquad (17)$$

B. Die Entropie der dispersen Phase in Lösungen.

Die Betrachtungen, welche für reale Gase angestellt worden sind, lassen sich auf die disperse Phase einer Lösung anwenden. Die chaotische Verteilung der Moleküle veranlaßt eine Entropie S_V von derselben Form wie bei dem idealen Punktsystem. Ebenso veranlassen eventuelle Kräfte zwischen den Molekülen ein Zusatzglied S_F, wie oben ausgeführt. Der Unterschied besteht hauptsächlich darin, daß, während bei dem Gas die Entropiekonstante teilweise bekannt ist, sie hier als ganz unbekannt angesehen werden muß. Nennen wir die der unbekannten Entropiekonstante entsprechende molekulare Wahrscheinlichkeitsdichte ω, so bekommen wir

$$S = \sum n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} + k \ln V (n_i \omega_i)^{-1} \right] - \frac{F}{T}. \qquad (18)$$

C. Die Entropie von homogenen Flüssigkeiten und Lösungsmitteln.

Wenn das System homogen ist, wird bei der Temperatur $T = 1$ die Entropie eine Konstante

$$\sum n_i k \ln b_i^{-1},$$

wo b_i eine vorläufig unbekannte Konstante ist. Durch Integration erhält man dann

$$S = \sum n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} + k \ln b_i^{-1} \right], \qquad (19)$$

indem wir von der äußeren Arbeit, welche der kleinen Volumenänderung entspricht, absehen. Falls man diese Arbeit nicht vernachlässigen will, kann man sich nur denken, daß sie in $\mathrm{d}\, u_i$ enthalten ist.

Diese Formel wird auch für Lösungsmittel gültig sein.

4. Anwendung auf physikalisch-chemische Prozesse.

Wir betrachten eine beliebige Kombination von Phasen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Außer diesen Phasen wählen wir noch eine Hilfsphase, deren Struktur ganz beliebig ist. Nur soll sie so groß sein, daß eine kleine virtuelle Verschiebung in dem ersten System den Druck und die Temperatur nicht ändert.

Die Entropie des totalen Systems ist

$$S_\infty + S,$$

wo S_∞ sich auf das Hilfssystem bezieht und S das betrachtete System betrifft. Die Bedingung für thermodynamisches Gleichgewicht ist

$$\delta S_\infty + \delta S = 0,$$

d. h.

$$-\frac{q}{T} + \delta S = 0,$$

wo q die Wärmemenge ist, die von dem Hilfssystem in das betrachtete System übergeht. Auf der anderen Seite folgt das Variationsdifferential des betrachteten Systems durch Differentiation von (17), (18) und (19), wobei die früher erwähnte negative Vertauschungsregel beobachtet werden muß.

Es gibt

für Gasmischungen:

$$\sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}u_i}{T} + k \ln (2\pi e m_i k)^{3/2} V (n_i a_i)^{-1} - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial n_i}\right] + \frac{\sum n_i \delta u_i}{T} + \left(\frac{\sum n_i k}{V} - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial V}\right)\delta V,$$

für disperse Phasen einer Lösung:

$$\sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}u_i}{T} + k \ln V (n_i \omega_i)^{-1} - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial n_i}\right] + \frac{\sum n_i \delta u_i}{T} + \left(\frac{\sum n_i k}{V} - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial V}\right)\delta V,$$

für homogenes Kondensat und Lösungsmittel:

$$\sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}u_i}{T} + k \ln b_i^{-1}\right].$$

$$= \frac{q_i}{T} \quad (20)$$

Da das Differential δ sich auf konstanten Druck und konstante Temperatur bezieht, hängt die Änderung δu_i nur von der Konzentrationsänderung ab. Wenn deshalb die Struktur der Phasen bei Konzentrationsänderungen nicht geändert wird, ist $\delta u_i = 0$.

Aus der obigen virtuellen Differentiationsgleichung kann man durch eine neue, reale Differentiation neue Relationen erhalten. Bezeichnet man diese mit d, so bekommt man

$$\mathrm{d}\frac{q_i}{T} = \mathrm{d}\{\ \}, \tag{21}$$

wo die Klammer den obigen Ausdruck bedeutet. Eine entsprechende doppelte Differentiation hat man in der Planckschen Gleichung[1])

$$\delta\,\mathrm{d}\,\Phi = 0.$$

Die Relation (20) enthält in konzentrierter Form die Thermodynamik der Molekularsysteme, aber mit einem statistisch-mechanischen Inhalt und in solcher Weise, daß eventuelle Quantenbedingungen in den Faktoren a b und ω eingehen. Wir werden zunächst auf experimentellem Wege die Konstanten a, b und ω bestimmen. Danach sollen einige zentrale Probleme behandelt werden, besonders die Theorie der Lösungen.

I. Gleichgewicht zwischen Dampf- und homogenem Kondensat.

Bestimmung der Konstanten a, b und ω. Wir betrachten einen homogenen Dampf im Gleichgewicht mit seinem Kondensat und setzen voraus, daß F vernachlässigt werden kann. Wenn ein Molekül verdampft, ist

$$\delta n = 1 \quad \text{und} \quad \delta V = V\frac{\delta n}{n} = \frac{V}{n}$$

für die Dampfphase und

$$\delta n_0 = -1$$

für das Kondensat.

Die Gleichung (20) liefert dann

$$\frac{l}{T} = \int_1^T \frac{(c_v - c_0)\,\mathrm{d}\,T}{T} + k\ln(2\pi e m k)^{3/2} V (n a)^{-1} b + k\ln e, \tag{22}$$

wo l die Sublimationswärme, c_v die Wärmekapazität pro Molekül des Dampfes und c_0 die Wärmekapazität pro Molekül des Kondensats sind.

[1]) M. Planck, Thermodynamik S. 186.

Da $c_v = c_p - k$ gilt, wird

$$\frac{l}{T} = \int_1^T \frac{(c_p - c_0)\,\mathrm{d}\,T}{T} - k \ln \frac{n\,k\,T}{V} + \varkappa,$$

wo

$$\varkappa = \ln (2\pi m)^{3/2}\, e^{5/2}\, k^{5/2}\, a^{-1}\, b$$

ist. Nach Kirchhoff ist

$$l = l_0 + \int_0^T (c_p - c_0)\,\mathrm{d}\,T.$$

Setzt man $c_p = c_{p_0} + c_s$, wo $c_{p_0} = \frac{5}{2}\,k$ = dem konstanten Teil von c_p und c_s = dem variablen Teil und $\frac{m\,k\,T}{V} = p$ = dem Sättigungsdruck, so erhält man

$$\ln p = -\frac{N\,l_0}{R\,T} + \frac{N\,c_{p_0}}{R} \ln T + \frac{N}{R} \int_1^T \frac{(c_s - c_0)\,\mathrm{d}\,T}{T} - \frac{N}{R\,T} \int_0^T (c_s - c_0)\,\mathrm{d}\,T + i_p,$$

wo $i_p = \ln (2\pi m)^{3/2} k^{5/2} a^{-1} b$ ist.

Entwickelt man $c_s - c_0$ als Funktion der Temperatur in der Nähe des absoluten Nullpunktes, so bekommt man

$$c_s - c_0 = 0 + \left(\frac{\partial}{\partial\,T}(c_s - c_0)\right)_0 T + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\,T^2}(c_s - c_0)\right)_0 T^2 + \cdots$$

d. h.

$$\int_0^1 \frac{\mathrm{d}\,T}{T}(c_s - c_0) = \left(\frac{\partial}{\partial\,T}(c_s - c_0)\right)_0 \cdot 1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2}{\partial\,T^2}(c_s - c_0)\right)_0 \cdot 1^2 + \cdots$$

Nach unserer jetzigen Kenntnis der Wärmekapazität kann dies Integral als verschwindend angesehen werden, so daß die untere Grenze 1 in der Dampfdruckformel durch 0 ersetzt werden kann. Dies gibt

$$\ln p = -\frac{N\,l_0}{R\,T} + \frac{N\,c_{p_0}}{R} \ln T + \frac{N}{R} \int_0^T \frac{\mathrm{d}\,T}{T^2} \int_0^T (c_s - c_0)\,\mathrm{d}\,T + i_p. \qquad (23)$$

Vergleich der Formel (23) mit der Formel (4) der klassischen Thermodynamik zeigt dann, daß

$$\gamma_p = i_p = \ln (2\pi m)^{3/2}\, k^{5/2}\, a^{-1}\, b.$$

Führt man Briggsche Logarithmen (log) anstatt der natürlichen ein und setzt man $N m = M$ = dem Molekulargewicht, so erhält man

$$\gamma_p = \tfrac{5}{2} \log M - 74{,}08 + \log a^{-1} b.$$

Hierbei wird vorausgesetzt, daß p in dyn/cm² gerechnet wird. Mißt man p in Atmosphären, so bekommt man

$$\gamma_p = \tfrac{5}{2} \log M - 80{,}137 + \log a^{-1} b.$$

Die zahlreichen vorliegenden Messungen über chemische Konstanten[1]) zeigen, daß die Beziehung

$$a^{-1} b = h^{-3}, \quad h = \text{Plancksche Konstante},$$

mit so großer Genauigkeit befriedigt wird, daß man diese Relation als prinzipiell richtig ansehen darf, so daß eventuelle Abweichungen in neuen, im obigen nicht berücksichtigten Faktoren begründet werden müssen.

Die Relation muß so erklärt werden, daß

$$\left.\begin{aligned} a &= h^3, \\ b &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Das erste Resultat bedeutet, daß der molekulare Zustandsraum mit dem Quantum h^3 als Einheit zu messen ist (Plancks Quantentheorie).

Das zweite Resultat drückt den Nernstschen Wärmesatz aus.

Im folgenden wird nur die Funktion $a = h^3$ benutzt, indem wir voraussetzen, daß eventuelle Modifikationen, besonders bei mehratomigen Gasen, in jedem Falle vorzunehmen sind.

Das letzte Resultat erlaubt uns weiter die Bedeutung der Konstante ω, zu finden. Die Entropieformel (18) für disperse Phasen einer Lösung muß prinzipiell als richtig angesehen werden, auch wenn das Lösungsmittel fest ist. Das ersieht man daraus, daß bei der eutektischen Temperatur beide Phasen einer Lösung ohne Konzentrationsänderung ausfrieren, weshalb das zugehörige Entropieglied nicht verschwinden kann.

Wenn man von einer eventuellen Funktion F absieht, wird also bei der Temperatur $T = 1$

$$S = \sum n_i k \ln V (n_i \omega_i)^{-1}.$$

Denken wir uns die Lösung immer mehr konzentriert, so muß sich die Größe

$$V (n_i \omega_i)^{-1}$$

der Eins nähern, weil die disperse Phase dann gradweise in eine homogene Phase übergeht. In diesem Grenzfalle wird also

$$\omega_i = \frac{V}{n_i}, \tag{25}$$

d. h. *ω ist das Nullpunktsvolumen der Moleküle* (streng genommen das Volumen bei $T = 1$[9]).

[1]) Siehe z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236; W. Schottky, Phys. SZ. **22**, 1, 1921; **23**, 448, 1922.

Bei nicht zu hohen Temperaturen kann dies Nullpunktsvolumen dem gewöhnlichen Molekularvolumen gleichgesetzt werden.

II. Gleichgewicht zwischen Lösung und Kondensat der dispersen Phase.

A. Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten. Es sei l = Lösungswärme pro Molekül bei konstantem Volumen (analog der inneren Verdampfungswärme). Es sei weiter u = Energie pro Molekül der dispersen Phase, und u_0 = Energie des Kondensats. Bei der Auflösung eines Moleküls ist $\delta n = 1$ für die disperse Phase, und $\delta n_0 = -1$ für das Kondensat.

Gleichung (20) gibt dann, wenn wir F und die Volumenänderung vernachlässigen,

$$k \ln c\omega = \int_1^T \frac{\mathrm{d}u - \mathrm{d}u_0}{T} - \frac{l}{T} = \int_1^T \frac{\mathrm{d}l}{T} - \frac{l}{T}.$$

Partielle Integration liefert

$$k \ln c\omega = -\frac{l_1}{T} + \int_1^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \int_1^T \frac{\partial l}{\partial T} \mathrm{d}T. \tag{26}$$

Differentiation mit c und T als Variablen gibt

$$l = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln c. \tag{27}$$

Bei dieser Ausführung ist vorausgesetzt, daß die gelösten Moleküle nicht dissoziieren. Ist dies der Fall, so kann man den Dissoziationsprozeß als eine neue chemische Reaktion auffassen und diese übereinstimmend mit VIII ausführen.

Fügt man hierzu die Verdünnungswärme, berechnet nach (20), so bekommt man die Lösungswärme für beliebige Konzentrationen.

B. Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten. Wenn eine Flüssigkeit nur bis zu einer Sättigungskonzentration c_1 in einer zweiten löslich ist, wird im allgemeinen auch die zweite Flüssigkeit eine Sättigungskonzentration c_2' in der ersten besitzen. Versehen wir die Größen, welche sich auf den zweiten Zustand beziehen, mit einem Index, so gilt, wie im vorigen Falle

$$\left.\begin{aligned} k \ln c_1 \omega_1 &= \int_1^T \frac{\mathrm{d}u_1 - \mathrm{d}u_2}{T} - \frac{l_{12}}{T} = \int_1^T \frac{\mathrm{d}l_{12}}{T} - \frac{l_{12}}{T} \\ \text{und} \\ k \ln c_2' \omega_2 &= \int_1^T \frac{\mathrm{d}u_2' - \mathrm{d}u_1'}{T} - \frac{l_{21}}{T} = \int_1^T \frac{\mathrm{d}l_{21}}{T} - \frac{l_{21}}{T}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

wo l_{12} = die Lösungswärme der ersten Flüssigkeit in der zweiten (bei der Sättigung) und l_{21} = die Lösungswärme der zweiten Flüssigkeit in der ersten ist.

Oberhalb der sogenannten kritischen Mischungstemperatur sind die zwei Flüssigkeiten unbegrenzt mischbar. Nennen wir diese Temperatur K und setzen wir ω gleich dem gewöhnlichen Molekularvolumen, so werden bei dieser Temperatur die beiden Zustände zusammenfallen, d. h.

$$c_1\omega_1 + c_2'\omega_2 = 1.$$

Wenn die zwei Konzentrationskurven kontinuierlich ineinander übergehen, muß weiter nach Gleichung (27), die auch hier gültig ist,

$$l_{12} = l_{21} = 0$$

sein, und es folgt im allgemeinen

$$e^{\int_0^K \frac{\mathrm{d}\, l_{12}}{k\,T}} + e^{\int_0^K \frac{\mathrm{d}\, l_{21}}{k\,T}} = 1. \tag{29}$$

III. Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampf des gelösten Stoffes.

Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Es sei u' = Energie pro Molekül des Gases, u = dieselbe in der Flüssigkeit und l = innere Verdampfungswärme des Gases. Bei der Verdampfung eines Moleküls ist

$$\delta n' = 1 \quad \text{und} \quad \delta V = 0 \text{ für das Gas,}$$

und

$$\delta n = -1 \text{ für das Gas in Lösung.}$$

Nach Gleichung (20) wird dann mit derselben Ausführung wie vorher

$$k \ln \frac{c\,\omega\,(2\pi e m k)^{3/2}}{c'\,h^3} = \frac{l}{T} - \int_1^T \frac{\mathrm{d}\,u' - \mathrm{d}\,u}{T} = \frac{l}{T} - \int_1^T \frac{\mathrm{d}\,l}{T}$$

$$= \frac{l_1}{T} - \int_1^T \frac{\mathrm{d}\,T}{T^2} \int_1^T \frac{\partial\, l}{\partial\, T}\,\mathrm{d}\,T. \tag{30}$$

Bei konstanter Temperatur ist c proportional mit c', d. h. mit dem Druck des Gases (Henrysches Gesetz).

Differentiation mit c, c' und T als Variablen gibt

$$l = k\,T^2 \frac{\partial}{\partial\, T} \ln \frac{c'}{c} \tag{31}$$

oder, wenn man den Druck des Gases $p = c' k T$ einführt,

$$l = k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p}{c T}. \tag{32}$$

Wenn, in den oben behandelten Fällen, die Funktion F berücksichtigt werden soll, geschieht das wie die folgenden Ausführungen zeigen.

Eine eventuelle Dissoziation kann als eine neue Reaktion behandelt werden (vgl. VIII).

IV. Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Lösungsmittel.

Gefrierpunktserniedrigung für konzentrierte Lösungen. Wenn ein Molekül der festen Phase schmilzt, ist

$\delta n_0 = 1$ für das Lösungsmittel,
$\delta n = -1$ für die feste Phase,
$\delta n = 0$ und $\delta V = \omega$ für die disperse Phase,

wo ω = Molekularvolumen des Lösungsmittels.

Nach (20) wird dann

$$\frac{s}{T} = \int_i^T \frac{\mathrm{d}u_0 - \mathrm{d}u}{T} + \sum c_i k \omega - \frac{\omega}{T} \frac{\partial F}{\partial V}, \tag{33}$$

wo s = Schmelzwärme pro Molekül und wo F sich auf die disperse Phase der Lösung bezieht.

Werden hier n_i und T als Variable aufgefaßt, während V und p konstant sind, so bekommt man nach Differentiation (unter Berücksichtigung der Kirchhoffschen Relation)

$$-\frac{s\,\mathrm{d}T}{T^2} = \sum \nu_i \mathrm{d}c\, k\omega + \omega \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \frac{\partial F}{\partial V} - \frac{\omega}{T} \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\mathrm{d}c - \frac{\omega}{T} \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\mathrm{d}T,$$

wobei $c_i = c \Sigma \nu_i$, c = Konzentration der nichtdissoziierten Moleküle und ν_i = Ionenzahl pro Molekül für jede Ionenart.

Die Gleichung kann geschrieben werden:

$$-\mathrm{d}T = \frac{\sum \nu_i k T^2 \omega}{s} \frac{1 - G_x}{1 - G_n} \mathrm{d}c,$$

wo

$$G_x = \frac{1}{\sum \nu_i k T} \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) \tag{34}$$

und

$$G_n = \frac{\omega}{s}\left[\frac{\partial F}{\partial V} - T \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\right]. \tag{35}$$

Integration nach c von 0 bis c gibt, wenn $T(T+\Delta T) = T^2$ gesetzt wird,

$$-\Delta T = \frac{\sum \nu_i c k T^2 \omega}{s} f_0, \tag{36}$$

wo

$$f_0 = \frac{1}{c}\int_0^c \frac{1-G_x}{1+G_n}\,\mathrm{d}c. \tag{37}$$

Substituiert man in (34) und (35) die Debye-Hückelsche Funktion

$$F = -\sum \frac{n_i z_i^2 e^2 \varkappa}{3D}\chi_i,$$

wo

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} c \sum \nu_i z_i^2$$

und

$$\chi_i = 1 - 3\left(\frac{\varkappa a_i}{4} - \frac{\varkappa^2 a_i^2}{5} + \frac{\varkappa^3 a_i^3}{6} - \cdots\right),$$

a_i = Ionenradius,

so erhält man

$$G_x = \frac{e^2 \varkappa \sum \nu_i z_i^2}{4DkT\sum \nu_i}[1 - 2a_i\varkappa + 3a_i^2\varkappa^2 - \cdots], \tag{38}$$

$$G_n = \frac{\omega c e^2 \varkappa}{s\,4D}\sum \nu_i z_i^2 [1 - 2a_i\varkappa + 3a_i^2\varkappa^2 - \cdots]. \tag{39}$$

Also ist

$$G_n = \sum \nu_i kT \frac{\omega c}{s} G_x.$$

Mit Wasser als Lösungsmittel ist bei $T = 293$

$$G_n = c\sum \nu_i \cdot 7{,}1 \cdot 10^{-3} G_x,$$

wenn c in Mol gerechnet wird. Man kann also, selbst bei ziemlich konzentrierten Lösungen, G_n gegen G_x vernachlässigen und erhält mit hinreichender Annäherung

$$1 - f_0 = \frac{e^2 \sum \nu_i z_i^2}{c\,4DkT\sum \nu_i}\int_0^c [\varkappa - 2a_i\varkappa^2 + 3a_i^2\varkappa^3 - \cdots]\,\mathrm{d}c;$$

die Ausführung des Integrals liefert

$$1 - f_0 = \frac{e^2 \varkappa \sum \nu_i z_i^2}{6DkT\sum \nu_i}[1 - 3(\tfrac{3}{4}\varkappa a_i + \tfrac{3}{5}\varkappa^2 a_i^2 - \tfrac{4}{6}\varkappa^3 a^3 + \cdots)]$$

in Übereinstimmung mit der Debye-Hückelschen Theorie.

V. Gleichgewicht zwischen Dampf und Lösung.

Siedepunktserhöhung für konzentrierte Lösungen. Wenn ein Molekül Lösungsmittel verdampft, ist

$$\delta n = 1 \text{ und } \delta V = V\frac{\delta n}{n} = \frac{V}{n} \text{ für die dampfförmige Phase}$$

$\delta n_0 = -1$ für das Lösungsmittel, und
$\delta n = 0$, $\delta V = -\omega$ für die disperse Phase.

Gleichung (20) gibt:

$$\frac{\lambda}{T} = \int_1^T \frac{c_p\,\mathrm{d}\,T - \mathrm{d}\,u_0}{T} + k\ln(2\pi m)^{3/2} e^{5/2} k^{5/2} h^{-3} - k\ln p$$
$$- c\sum \nu_i k\omega + \frac{\omega}{T}\frac{\partial F}{\partial V}, \tag{40}$$

wo λ die molekulare Verdampfungswärme ist.

Faßt man T und c als Variable auf, während p und V konstant sind, so erhält man durch dasselbe Verfahren wie im vorigen Falle

$$\Delta T = \frac{\sum \nu_i c k T^2 \omega}{\lambda} f_0, \tag{41}$$

$$f_0 = \frac{1}{c}\int_1^c \frac{1-G_s}{1-G_n}\,\mathrm{d}\,c, \tag{42}$$

wo

$$G_s = \frac{1}{\sum \nu_i k T}\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)$$

und

$$G_n = \frac{\omega}{\lambda}\left[\frac{\partial F}{\partial V} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\right].$$

Die Funktion f_0 unterscheidet sich von der Formel (37) durch das Minuszeichen im Nenner.

Somit folgt: *Für große Konzentrationen ist das Gesetz der Siedepunktserhöhung mit dem der Gefrierpunktserniedrigung nicht identisch.*

Nur wenn die Funktion

$$\frac{\omega}{q}\left[\frac{\partial F}{\partial V} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)\right]$$

(q = Verdampfungswärme oder Schmelzwärme) gegen Eins klein ist, was für ziemlich konzentrierte Lösungen der Fall ist, sind die beiden Gesetze als identisch anzusehen. Wie gleich gezeigt werden soll, fällt das Gesetz dann auch mit dem Gesetz des osmotischen Druckes zusammen.

VI. Osmotischer Druck.

Um das Gesetz des osmotischen Druckes abzuleiten, kann man eine gewöhnliche osmotische Zelle betrachten und eine virtuelle Verschiebung vornehmen, ganz wie im vorigen Falle. Die Größe des osmotischen Druckes läßt sich aber direkt aus Formel (20) ersehen. Für ein Gas lautet das letzte Glied der Formel

$$\frac{\pi \delta V}{T}, \quad \text{wo} \quad \pi = p - \frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{und} \quad p = \frac{\sum n_i k T}{V}.$$

Wenn also Kräfte zwischen den Gasmolekülen wirken, so daß F von Null verschieden ist, so wird der Druck des Gases um den Betrag $\partial F/\partial V$ vermindert. Für disperse Phasen einer Lösung hat das entsprechende Glied genau dieselbe Form wie für das Gas. Es wird folglich der osmotische Druck

$$\pi = c \sum \nu_i k T f_0, \tag{43}$$

wo

$$f_0 = 1 - \frac{1}{\sum \nu_i k T c} \frac{\partial F}{\partial V}. \tag{44}$$

Substituiert man dieselbe Funktion F wie vorher, so bekommt man

$$1 - f_0 = \frac{e^2 \varkappa \sum \nu_i z_i^2}{6 D k T \sum \nu_i} [1 - 3 (\tfrac{2}{4} \varkappa a_i + \tfrac{3}{5} \varkappa^2 a_i^2 - \tfrac{4}{6} \varkappa^3 a_i^3 + \cdots)]$$

und der osmotische Koeffizient wird mit den beiden anderen Koeffizienten identisch.

Streng genommen sind aber alle drei Koeffizienten verschieden.

VII. Chemische Reaktionen in Gasen.

Für Reaktionen unter konstantem Druck und konstanter Temperatur gibt Gleichung (20), indem

$$\delta V = \frac{\sum \delta n}{\sum n} V,$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{q}{T} &= \sum \delta n_i \Big[\int_1^T \frac{c_v \, \mathrm{d}\, T}{T} + k \ln (2 \pi e m_i)^{3/2} k^{5/2} T p_i^{-1} h^{-3} \Big] + k \sum \delta n_i, \\ \frac{q}{k T} &= \sum \delta n_i \Big[\int_1^T \frac{c_p \, \mathrm{d}\, T}{k T} + \ln (2 \pi m_i)^{3/2} e^{5/2} k^{5/2} h^{-3} \Big] - \ln K_p, \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

wo $K_p = p_1^{\delta n_1} p_2^{\delta n_2} \ldots$

Die Gleichung kann geschrieben werden

$$\ln K_p = -\frac{q}{kT} + \sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{c_p \, \mathrm{d}\, T}{k\, T} + \varkappa_i \right],$$

wo

$$\varkappa_i = \ln (2\pi m_i)^{3/2} e^{5/2} k^{5/2} h^{-3}.$$

Da

$$q = q_0 + \sum \delta n_i \int_0^T c_p \, \mathrm{d}\, T$$

$$= q_0 + \sum \delta n_i c_{p_0} T + \sum \delta n_i \int_0^T c_s \, \mathrm{d}\, T,$$

so bekommt man

$$\ln K_p = -\frac{q_0}{kT} - \frac{\sum \delta n_i c_{p_0}}{k} - \frac{\sum \delta n_i}{kT} \int_0^T c_s \, \mathrm{d}\, T$$

$$+ \frac{\sum \delta n_i}{k} c_{p_0} \ln T + \sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{c_s \, \mathrm{d}\, T}{k\, T} + \varkappa_i \right],$$

d. h.

$$\ln K_p = -\frac{q_0}{kT} - \frac{\sum \delta n_i c_{p_0}}{k} + \frac{\sum \delta n_i}{k} c_{p_0} \ln T$$

$$+ \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{k\, T^2} \int_0^T c_s \, \mathrm{d}\, T - \sum \delta n_i \int_0^1 \frac{c_s \, \mathrm{d}\, T}{k\, T} + \sum \delta n_i \varkappa_i,$$

oder mit hinreichender Genauigkeit

$$\ln K_p = -\frac{q_0}{kT} + \frac{\sum \delta n_i}{k} c_{p_0} \ln T + \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{T^2} \int_0^T c_s \, \mathrm{d}\, T + J, \quad (46)$$

wo

$$J = \sum \delta n_i i_p \quad (47)$$

und

$$i_p = \varkappa_i - \frac{c_{p_0}}{k} = \ln (2\pi m_i)^{3/2} k^{5/2} h^{-3}. \quad (48)$$

VIII. Chemische Reaktionen in Lösungen.

Aktivitätskonstante. Wenn das Lösungsmittel an der Reaktion nicht teilnimmt und das Volumen konstant bleibt, so gibt Gleichung (20)

$$\frac{q}{T} = \sum \delta n_i \left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} - k \ln c_i \omega_i - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial n_i} \right]. \quad (49)$$

Führt man die Gleichgewichtskonstante

$$K_c = c_1^{\delta n_i} c_2^{\delta n_2} \dots$$

ein, so erhält man

$$\frac{q}{T} = \sum \delta n_i \Big[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} - k \ln \omega_i - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big] - k \ln K_c. \qquad (50)$$

Da $q = q_0 + \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T}$ und $\int_0^1 \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} = 0$ gesetzt werden kann, bekommt man

$$\frac{q_0}{T} + \frac{\sum \delta n_i}{T} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i = \sum \delta n_i \Big[\int_0^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} - k \ln \omega_i - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big] - k \ln K_c.$$

Hier ist

$$\sum \frac{\delta n_i}{T} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i = - \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{T^2} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i + \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T},$$

wonach

$$\frac{q_0}{T} - \sum \delta n_i \int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{T^2} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i = - \sum \delta n_i k \ln \omega_i - \frac{\sum \partial n_i}{T} \frac{\partial F}{\partial n_i} - k \ln K_c,$$

also

$$\ln K_c = - \frac{q_0}{kT} + \sum \delta n_i \Big[\int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{k\, T^2} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i - \ln \omega_i - \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big]. \qquad (51)$$

Die Aktivitätskonstante f_a einer Ionengattung ist dadurch definiert, daß man anstatt

$$K_c = c_1^{\delta n_1} c_2^{\delta n_2} \dots$$

die Größe

$$(f_{a_1} c_1)^{\delta n_1} (f_{a_2} c_2)^{\delta n_2} \dots$$

in die Gleichungen der klassischen Thermodynamik einsetzt, unter Weglassung der neuen, von F abhängigen Glieder. Man schreibt also anstatt (51) die Gleichung

$$\sum \delta n_i \ln f_{a_i} + \ln K_c = - \frac{q_0}{kT} + \sum n_i \Big[\int_0^T \frac{\mathrm{d}\, T}{k\, T^2} \int_0^T \mathrm{d}\, u_i - \ln \omega_i \Big]. \qquad (52)$$

Vergleich dieser Gleichung mit (51) gibt

$$\ln f_{a_i} = \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial n_i}$$

und mit Benutzung derselben Funktion für F wie oben

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = -\frac{e^2 \varkappa \sum z_i^2}{2D}[1 - \varkappa a_i + \varkappa^2 a_i^2 - \varkappa^3 a_i^3 + \cdots]$$

also

$$\ln f_{a_i} = -\frac{e^2 \varkappa \sum z_i^2}{2DkT}[1 - \varkappa a_i + \varkappa^2 a_i^2 - \varkappa^3 a_i^3 + \cdots]. \quad (53)$$

IX. Gleichgewicht zwischen Metall und Lösung.

Elektrodenpotentiale. Wir betrachten eine Metallelektrode im Gleichgewicht mit einer Lösung und untersuchen die folgende virtuelle Verschiebung.

1. Eine oder mehrere Elektronen gehen von der Elektrode in die Lösung über unter Bildung neuer Ionen.

2. Die neugebildeten Ionen reagieren mit den anderen Elementen der Lösung.

Wenn q die durch diese Reaktion gebundene chemische Energie bedeutet, ist nach (49)

$$q = T \sum \delta n_i \Big[\int_1^T \frac{\mathrm{d}u_i}{T} - k \ln c_i \omega - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial n_i}\Big].$$

Auf der anderen Seite ist die von dem System ausgeführte elektrische Arbeit

$$-\delta n_0 e (V_0 - V) = -\partial n_0 e E,$$

wo n_0 = Zahl der freien Elektronen der Elektrode, e = Zahlenwert der Elektronenladung und E = die gegen die Elektrode gerichtete elektromotorische Kraft. Die Relation (5) gibt dann

$$E = \frac{T}{e\,\delta n_0} \sum \delta n_i \Big[\int_1^T \frac{\mathrm{d}u_i}{T} - k \ln c_i \omega_i - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial n_i}\Big] + T\frac{\partial E}{\partial T}. \quad (54)$$

Nehmen wir die Wasserstoffionen der Lösung ohne Index, während die anderen Ionen mit den Indizes 1, 2, 3 ... bezeichnet werden, so kann man die Gleichung schreiben

$$E = \frac{T\,\delta n}{e\,\delta n_0}(\varphi - k \ln c) + \frac{T}{e\,\delta n_0} \sum \delta n_i \varphi_i - \frac{Tk}{e\,\delta n_0} \ln K_c + T\frac{\partial E}{\partial T}, \quad (55)$$

wo

$$K_c = c_1^{\delta n_1} c_2^{\delta n_2} \ldots \quad (56)$$

und

$$\varphi_i = \int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u_i}{T} - k \ln \omega_i - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial n_i}. \tag{57}$$

Als Beispiel führen wir die Rechnung für eine Platinchinhydronelektrode aus. Chinhydron ist eine molekulare Verbindung von Chinon, $C_2H_4O_2$, und Hydrochinon, $C_4H_6(OH)_2$. Der Übersicht halber schreiben wir die Molekülzahlen und die bezüglichen Konzentrationen in ein Schema.

Elektronen:	n_0 und	c_0
$C_4H_6O_2$:	n_1 „	c_1
$C_4H_6\overline{O}_2$:	n_2 „	c_2
$C_4H_6(OH)_2$:	n_3 „	c_3
H^+:	n „	c

Es finden die folgenden Vorgänge statt:

1. Zwei Elektronen gehen von der Elektrode auf ein neutrales $C_4H_6O_2$-Molekül über. Also:

$$\delta n_0 = -2, \quad \delta n_1 = -1, \quad \delta n_2 = 1.$$

2. Das neugebildete $C_4H_6O_2$-Ion reagiert mit zwei Wasserstoffionen unter Bildung eines $C_4H_6(OH)_2$-Moleküls. Also

$$\delta n_2 = -1, \quad \delta n = -2, \quad \delta n_3 = 1.$$

Die Summation dieser Reaktionen gibt:

$$E = C - \frac{kT}{e} \ln c, \tag{58}$$

wo

$$C = \frac{T}{e}\left[\varphi + \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_3) + e\frac{\partial E}{\partial T}\right], \tag{59}$$

indem $K_c = 1$, da $c_1 = c_3$.

Setzt man $\varphi_1 = \varphi_3$, was wahrscheinlich angenähert gültig ist, so bekommt man

$$C = \frac{T}{e}\left[\int_1^T \frac{\mathrm{d}\, u}{T} - k \ln \omega - \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial n} + e\frac{\partial E}{\partial T}\right]. \tag{60}$$

Bei einer Doppelelektrode fällt diese Funktion weg, da ja die elektromotorischen Kräfte der zwei Elektroden entgegengesetzt gerichtet sind.

Zusammenfassung.

Als Kriterium des thermodynamischen Gleichgewichts wird — in Übereinstimmung mit der von Planck benutzten Methode — eine virtuelle Verschiebung benutzt, aber diese bezieht sich nicht auf thermodynamische Potentiale, sondern auf die Entropie selbst, also ist

$$\delta S = 0.$$

Wie in der Planckschen Ausführung kann man eine zweite, reale, Differentiation vornehmen, also

$$\mathrm{d}\delta S = 0$$

und endlich kann man versuchen, die Gleichung zu integrieren.

Diese Methode wird mit einer statistischen Berechnung der Entropie kombiniert, aber in solcher Weise, daß eventuelle Quantenbedingungen nur in der Form unbestimmter Koeffizienten in die Entropieformel eingeführt werden. Diese Koeffizienten werden nachher aus experimentellen Daten bestimmt.

Die Methode wird für die Haupttypen der thermodynamischen Prozesse durchgeführt. In den erhaltenen thermodynamischen Gesetzen treten nur molekulare Koeffizienten oder Funktionen mit einer konkreten Bedeutung auf. In einzelnen Punkten gehen die Gleichungen über die klassischen hinaus.

Oslo, Januar 1934.

Über die Kohlenstoffbande bei 2313 Å.

(Die Möglichkeit der Existenz eines C_3-Moleküls von der gleichseitigen Dreieckgestalt.)

Von **Takeo Hori** in Port Arthur.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1934.)

In einem Kohlebogen in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre beobachtet man in der Gegend von 2290 bis 2330 Å eine Bande, die einem Kohlenstoffmolekül zuzuordnen ist. Sie besteht aus mehr als drei nahezu gleichabständigen Linienfolgen mit einem ausgeprägten Intensitätsminimum in der Mitte (2313 Å). Hier ist jedoch keine ausfallende Linie zu finden. Um Schlüsse auf die Struktur des Bandenträgers zu ziehen, werden die folgenden Molekülmodelle diskutiert: 1. ein zweiatomiges Molekül, 2. ein lineares Molekül, bei dem die drei C-Atome auf einer Geraden liegen, ein C-Atom in der Mitte, 3. ein unsymmetrisches lineares Molekül, bei dem ein Atom nicht im Zentrum liegt, 4. ein C_3-Molekül von der gleichseitigen Dreieckgestalt. Es wird gezeigt, daß das Spektrum mindestens formal nur dadurch gedeutet werden kann, daß man das letztgenannte Modell zugrunde legt. — Die angenommene Formel für die Rotationsenergie lautet:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 C}\left(2J(J+1) - K^2 + DK^2 + FK^4\right).$$

Die Konstanten D und F in den Korrektionsgliedern ändern sich beim Elektronenübergang, während das Trägheitsmoment C um die Symmetrieachse des Moleküls praktisch ungeändert bleibt. Für die Kombination der Terme gelten die Auswahlregeln: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K = \pm 1$. Hier sind außerdem noch die Symmetriecharaktere der Terme in bezug auf Permutationen der gleichen Kerne in Betracht zu ziehen. Die Intensitätsberechnung läßt sich mit Hilfe der Hönl-Londonschen Formeln unter Mitberücksichtigung des Boltzmannschen Faktors durchführen. Der Erfolg ist, daß bei der $p \to Q$-Bande ($\Delta J = 0$) nur jede dritte Linie vorkommt, die beiden dazwischenliegenden Linien fallen aus. Bei der P- und R-Bande ($\Delta J = \pm 1$) dagegen treten alle Linien auf, die sich aber wegen der Korrektionsglieder in der Energieformel zu einem kontinuierlichen Untergrund verwischen, von dem sich die Q-Linien in nahezu gleichen Abständen herausheben. Um das beobachtete Intensitätsminimum in der Mitte der Bande deuten zu können, wird die Annahme nahegelegt, daß sich eine absorbierende Schicht um die Leuchtstelle herum auf niedrigerer Temperatur befindet.

Experimentelles. Wenn das kontinuierliche Spektrum von dem positiven Krater einer Kohlebogenlampe mittels eines Quarzspektrographen mit kleinerer Dispersion aufgenommen wird, so wird in der Gegend von 2290 bis 2330 Å eine merkwürdige Intensitätsschwankung beobachtet, die ein Minimum bei 2313 Å und zwei Maxima bei etwa 2306 und 2320 Å hat. Um die Natur dieser Schwankung näher zu untersuchen, wurde das Spektrum mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen E 1 aufgenommen, wodurch sich erwies, daß es sich hier nicht um ein kontinuierliches, sondern um

ein diskontinuierliches Bandenspektrum handelt. Beim ersten Anblick hat das das Aussehen eines einfachen Bandenspektrums zweiatomiger Moleküle, wie etwa einer ultraroten Rotationsschwingungsbande der Halogenwasserstoffe.

Da diese Bande bei der obengenannten Lichtquelle nur schwach auftritt und außerdem noch durch Elektrodentemperaturstrahlung mehr oder weniger ausgeschmiert wird, so haben wir versucht, neue Lichtquellen herzustellen, die für die starke Erregung der reinen Bande geeignet sind. Die zuerst benutzte Lichtquelle war ein Kohlebogen, der in Wasserstoffatmosphäre von 20 bis 50 cm Druck brannte. Die angelegte Spannung betrug 450 Volt, der Strom 2 bis 4 Amp. Das dafür verwandte metallische Entladungsrohr war dasselbe, nur mit geringfügiger Modifikation, wie das

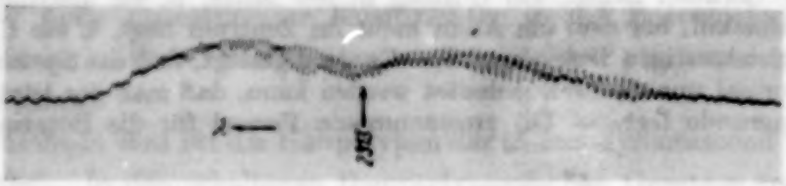


Fig. 1.

früher von uns für die Emissionsversuche der Alkalihydridspektren benutzte[1]). Wir fanden dabei, daß das von der Bogenflamme emittierte Spektrum hauptsächlich aus den wohlbekannten C_2- und CH-Banden und der in Frage stehenden Bande besteht. In Fig. 1 ist ein mit einem Mollschen Instrument aufgenommenes Mikrophotogramm der letzten Bande wiedergegeben.

Es wurde dann die Entladung statt in der Wasserstoffatmosphäre in der Stickstoffatmosphäre von 10 bis 50 cm Druck betrieben, und zwar unter den sonst gleichen Bedingungen wie bei dem vorhergehenden Versuch. Es wurde hier auch nachgewiesen, daß neben den C_2- und CN-Banden die Bande bei 2313 Å stark hervortritt.

Analyse und Diskussion. Aus der Tatsache, daß das Auftreten der Bande von der Natur der Atmosphäre unabhängig ist, geht zunächst hervor, daß der Träger der Bande ein Molekül sein muß, an dessen Aufbau nur die Kohlenstoffatome beteiligt sind. Ob er ein C_2-Molekül oder ein mehratomiges Molekül ist, wird gleich unten diskutiert werden.

---

[1]) T. Hori, ZS. f. Phys. **71**, 478, 1931; Mem. Ryojun Coll. Eng. **6**, 1, 1933.

Tabelle 1. Rotationslinien der Bande bei 2313 Å.

λ	ν	I	a (M)	b	c	λ	ν	I	a (M)	b	c
2289,30	43668,0	00 b				2303,51	43398,6	2 b		b	
2290,22	43650,4	0				2303,72	43394,7	00			c
2290,63	43642,6	00 d	a (153)			2303,80	43393,1	3 d	a (66)		
2290,79	43639,6	0 d		b		2303,96	43390,2	2 d		b	
2291,00	43635,6	0 d	a (150)			2304,17	43386,2	0			c
2291,09	43633,9	0 d		b		2304,26	43384,5	3	a (63)		
2291,43	43627,4	0 b	a (147)	b		2304,32	43383,4	0 d			
2291,85	43619,4	0 b	a (144)	b		2304,42	43381,5	2		b	
2292,24	43612,0	0 b	a (141)	b		2304,62	43377,7	1			c
2292,69	43603,4	0 v	a (138)	b		2304,72	43375,8	3	a (60)		
2293,00	43597,5	00		b		2304,77	43374,9	0 d			
2293,12	43595,2	0	a (135)			2304,88	43372,8	2		b	
2293,35	43590,9	00 b		b		2305,08	43369,1	1			c
2293,56	43586,9	0	a (132)			2305,19	43367,0	3	a (57)		
2293,77	43582,9	00		b		2305,23	43366,3	1			
2293,99	43578,7	1	a (129)			2305,34	43364,2	2		b	
2294,20	43574,7	00		b		2305,51	43361,0	1			c
2294,44	43570,2	1	a (126)			2305,66	43358,2	3 b	a (54)		
2294,58	43567,5	00		b		2305,80	43355,5	2		b	
2294,88	43561,8	1	a (123)			2305,98	43352,1	1			c
2295,00	43559,5	00		b		2306,12	43349,5	3 b	a (51)		
2295,33	43553,5	1 r	a (120)	b		2306,27	43346,7	2		b	
2295,81	43544,0	2 b	a (117)	b		2306,43	43343,7	1			c
2296,27	43535,4	2 b	a (114)	b		2306,57	43341,0	3 b	a (48)		
2296,73	43526,7	2 b	a (111)	b		2306,70	43338,6	2		b	
2297,18	43518,2	2 b	a (108)	b		2306,87	43335,4	1			c
2297,57	43510,9	0 d		b		2307,01	43332,8	3 b	a (45)		
2297,65	43509,3	2 d	a (105)			2307,14	43330,4	2		b	
2298,01	43502,5	1		b		2307,31	43327,2	1			c
2298 12	43500,4	2	a (102)			2307,45	43324,5	3 b	a (42)		
2298,46	43494,0	1		b		2307,58	43322,1	2		b	
2298,59	43491,5	2	a (99)	b		2307,74	43319,1	1			c
2298,91	43485,5	1		b		2307,88	43316,5	3 b	a (39)		
2299,05	43482,8	2	a (96)			2308,03	43313,7	2		b	
2299,29	43478,3	00			c	2308,17	43311,0	1			c
2299,39	43476,4	1		b		2308,32	43308,2	3 b	a (36)		
2299,54	43473,5	2	a (93)			2308,46	43305,6	1		b	
2299,72	43470,1	00			c	2308,60	43302,9	1			c
2299,84	43467,9	1		b		2308,74	43300,3	3 b	a (33)		
2300,01	43464,7	2	a (90)			2308,89	43297,5	1 b		b	
2300,15	43462,0	0			c	2309,04	43294,7	1			c
2300,29	43459,4	1		b		2309,17	43292,3	3 b	a (30)		
2300,48	43455,8	2 r	a (87)		c	2309,33	43289,3	1 b		b	
2300,74	43450,9	1 r		b		2309,48	43286,5	1			c
2300,95	43446,9	2 r	a (84)		c	2309,60	43284,2	3 b	a (27)		
2301,20	43442,2	1 r		b		2309,75	43281,4	1 b		b	
2301,43	43437,8	3 b	a (81)		c	2309,90	43278,6	1			c
2301,66	43433,5	2 b		b		2310,02	43276,3	3 b	a (24)		
2301,90	43429,0	3 b	a (78)		c	2310,18	43273,3	1 b		b	
2302,12	43424,9	2 b		b		2310,33	43270,5	1			c
2302,38	43419,9	3 b	a (75)		c	2310,46	43268,1	2 b	a (21)		
2302,59	43416,0	2 b		b		2310,61	43265,3	1 b		b	
2302,85	43411,1	3 b	a (72)		c	2310,75	43262,7	0			c
2303,04	43407,5	2 b		b		2310,86	43260,6	2 b	a (18)		
2303,31	43402,4	3 b	a (69)		c	2311,01	43257,8	1		b	

λ	ν	I	a (M) b c	λ	ν	I	a (M) b c
2311,15	43255,3	0 d	c	2320,96	43072.4	2 b	b
2311,28	43252,7	1 d	a (15)	2321,04	43070,9	1	a (−69)
2311,41	43250,3	0	b	2321,25	43067,0	2 d	b
2311,58	43247,1	0 d	c	2321,34	43065,3	1 d	a (−72)
2311,71	43244,7	1 d	a (12)	2321,50	43062,3	1 d	b
2311,82	43242,6	0	b	2321,64	43059,8	1 d	a (−75)
2312,00	43239,3	0 b	c	2321,74	43057,9	0	b
2312,13	43236,8	0	a (9)	2321,81	43056,6	1 d	
2312,24	43234,8	0	b	2321,91	43054,7	1 d	a (−78)
2312,41	43231,6	0	c	2322,13	43050,7	2 b	a (−81)
2312,55	43229,0	0	a (6)	2322,39	43045,8	2 b	a (−84)
2312,63	43227,5	0	b	2322,51	43043,6	00	
2312,80	43224,3	0	c	2322,65	43041,0	1 b	a (−87)
2312,97	43221,1	1 b	a (3) b	2322,84	43037,5	1	
2313,21	43216,7	0	c	2322,95	43035,5	0	a (−90)
2313 37	43213,6	1 b	a (0) b	2323,07	43033,2	1	
2313,63	43208,8	0	c	2323,12	43032,3	1	
2313,79	43205,8	1 b	a (−3) b	2323,26	43029,7	0	a (−93)
2314,03	43201,3	0	c	2323,39	43027,3	1 d	
2314,17	43198,7	1 b	a (−6) b	2323,49	43025,5	1 d	a (−96)
2314,40	43194,4	0	c	2323,68	43022,0	1 d	
2314,53	43192,0	1 b	a (−9) b	2323,74	43020,8	1 d	a (−99)
2314,78	43187,4	00	c	2323,88	43018,3	0	
2314,87	43185,7	2	a (−12) b	2323,96	43016,8	0 d	a (−102)
2315,15	43180,4	00	c	2324,03	43015,5	1 d	
2315,23	43179,0	2	a (−15) b	2324,11	43014,0	1 d	
2315,57	43172,6	2 b	a (−18) b c	2324,30	43010,5	2 d	
2315,91	43166,3	2 b	a (−21) b c	2324,53	43006,2	2 b	
2316,27	43159,6	3 b	a (−24) b c	2324,81	43001,0	1 d	
2316,48	43155,7	00		2325,07	42996,2	1 d	
2316,61	43153,2	3 b	a (−27) b	2325,29	42992,3	0 d	
2316,93	43147,3	3 b	a (−30) b	2325,50	42988,3	0 d	
2317,25	43141,3	2	b	2325,66	42985,3	00?	
2317,28	43140,8	2	a (−33)	2325,74	42983,8	0 d	
2317,57	43135,4	2	b	2325,82	42982,4	00?	
2317,62	43134,4	2	a (−36)	2325,89	42981,1	00?	
2317,87	43129,8	2	b	2326,01	42978,9	1 b	
2317,95	43128,3	2	a (−39)	2326,06	42977,9	1 b	
2318,17	43124,2	2	b	2326,28	42973,9	1 d	
2318,29	43122,0	2	a (−42)	2326,45	42970,7	1 d	
2318,48	43118,4	2	b	2326,52	42969,4	1 d	
2318,64	43115,5	2	a (−45)	2326,66	42966,9	0 d	
2318,78	43112,9	2	b	2327,04	42959,8	0 d	
2318,95	43109,7	2	a (−48)	2327,24	42956,1	00 d	
2319,06	43107,7	2	b	2327,48	42951,7	0 d	
2319,24	43104,3	1 d	a (−51)	2327,59	42949,7	0 d	
2319,34	43102,4	2 d	b	2327,71	42947,5	0 d	
2319,55	43098,6	1 d	a (−54)	2327,90	42944,0	0 d	
2319,62	43097,2	2 d	b	2328,14	42939,5	0 d	
2319,90	43092,0	3 b	a (−57) b	2328,33	42936,0	0 d	
2320,16	43087,2	3	a (−60) b	2328,52	42932,5	0 b	
2320,29	43084,8	0		2328,72	42928,9	0 b	
2320,44	43082,0	2 r	a (−63) b	2328,93	42925,0	0 b	
2320,61	43078,9	0		2329,11	42921,7	0 d	
2320,71	43077,0	2 d	b	2329,29	42918,3	0 b	
2320,76	43076,1	1 d	a (−66)	2329,50	42914,5	0 d	

Die Bande besteht aus mehr als drei Linienfolgen, die je nahezu äquidistant verlaufen. Als Folge der Wellenlängenmessungen, deren Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt sind, hat sich gezeigt, daß die Linienabstände nach höheren Frequenzen nur ganz allmählich zunehmen. Die in der Tabelle benutzten Bezeichnungen *a*, *b* und *c* bedeuten die drei empirisch mit Sicherheit festgestellten Linienfolgen. Die Laufzahl *M* in der *a*-Folge wird weiter unten gedeutet werden. Um einen Anhalt für die Intensitäten zu geben, sind in der Spalte 3 diesbezügliche Angaben gemacht, doch können diese Zahlen nicht als quantitatives Maß gelten. (0: schwache Linien; 00: die schwächsten Linien, die der Messung noch zugänglich sind; *d*: diffus; *r*: diffus nach Rot; *v*: diffus nach Violett; *b*: breit.)

Als bemerkenswert heben wir hervor, daß in der Mitte der Bande, wo die Intensität ein Minimum ist, keine Lücke, d. h. keine ausfallende Linie zu finden ist.

Da die Bande ganz isoliert in einem engen Spektralbezirk liegt, d. h. im Spektrum keine weitere Bande aufzufinden ist, die mit der betreffenden Bande in Zusammenhang gebracht werden kann, so läßt sich erwarten, daß die zu den Elektronentermen gehörigen Potentialkurven (oder -flächen) dieselbe oder eine sehr ähnliche Form haben, so daß es sich um die bevorzugten Schwingungssprünge $\Delta v = 0$ handelt. Hieraus kann man auch schließen, daß die Nullinie in der Mitte der Bande liegen muß. Um nun aus dem Spektrum Schlüsse auf die Struktur des Moleküls zu ziehen, wollen wir zunächst ein zweiatomiges Molekül betrachten. Nach dem ersten Anblick beurteilt, scheint es, als ob die Bande auf den $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Elektronenübergang zurückzuführen wäre, da sie ja aus einfacher Linienfolge ohne Nullzweig besteht. In Anbetracht dessen aber, daß in der Mitte der Bande keine Lücke zu finden ist, stehen die Verhältnisse mit der theoretisch wohl begründeten Forderung im Widerspruch, daß bei den $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Banden die Nullinie stets ausfallen muß. Bei einem Molekül wie C_2, welches aus gleichen Atomen ohne Kernspin besteht, fallen bekanntlich außer der Nullinie noch viele Linien — jede zweite Linie des Zweiges — aus. Hier besteht jedoch auch eine Lücke, weil der Abstand zwischen je der ersten Linie des positiven und negativen Zweiges $1^1/_2$ mal so groß ist wie der Abstand sonstiger einander benachbarter Linien (Fig. 2). Bei der vorliegenden Bande ist es uns trotz aller Versuche nicht gelungen, die Linien derart einzuordnen, daß sie als $\Sigma \rightarrow \Sigma$-Übergang des C_2-Moleküls gedeutet werden können. Mit anderen Typen der Elektronenübergänge stehen sie desto weniger im Einklang.

Es wird nun versucht, ob man die Bande als die eines komplizierter gebauten Moleküls ansehen kann. Nach der Theorie der mehratomigen Moleküle[1]) sollte man eine gleichabständige Linienfolge in den folgenden Fällen erwarten:

1. Wenn ein Molekül als ein symmetrischer Kreisel mit den Trägheitsmomenten A $(= B)$ und C aufgefaßt wird, so wird die Schwingung des elektrischen Moments parallel zur Figurenachse (C-Achse) eine Bande ergeben, welche eine normale Rotationsstruktur mit positivem und negativem Zweig und *einem starken Nullzweig* zeigt. Der Grenzfall, in dem das Trägheitsmoment C verschwindend klein wird und somit die Intensität des Nullzweiges sehr gering werden kann, wird unten in Betracht gezogen werden. Solange es gefordert wird, daß der Nullzweig stark auftreten muß, verträgt sich das Kreiselmodell nicht mit der Beobachtung.

Fig. 2.

2. Ein lineares Molekül, in dem alle Atome auf einer Geraden liegen. Hier stehen von vornherein zwei Formen zur Diskussion: die symmetrische und die unsymmetrische. In beiden Fällen erwartet man ein Spektrum, welches in großen Zügen dem des zweiatomigen Moleküls ähnelt. Nur sind die Verhältnisse etwas verwickelter, weil der Drehimpuls um die Kernverbindungsachse, der von der Querschwingung des Moleküls herrührt, einen wesentlichen Einfluß auf die Rotationsterme haben kann. Beispiele liegen bei CO_2, C_2H_2 u. a. vor[2]).

Es sei zunächst ein lineares C_3-Molekül angenommen, in dem ein C-Atom in der Mitte liegt. Wir setzen voraus, daß die Schwingungs- sowie die Rotationsenergie durch den Elektronensprung nicht beeinflußt wird, und sehen von dem Elektronendrehimpuls ab. Ist $\varkappa' (= \varkappa'') = 0$[3]), so entsteht eine Bande, die die in Fig. 3a dargestellte Rotationsstruktur (dieselbe wie in Fig. 2) zeigt. Wird die Querschwingung angeregt, so werden außer der Bande mit $\varkappa' = 0$ noch die Banden mit $\varkappa' (= \varkappa'') = 1, 2, \ldots$ auftreten, die, wie aus Fig. 3b zu entnehmen ist, dadurch charakterisiert sind, 1. daß der Linienabstand halb so groß ist wie bei $\varkappa' = 0$, 2. daß ein schwacher Nullzweig existiert, der mit der Nullstelle $P(0)$ zusammenfällt

[1]) Vgl. z. B. D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931. — [2]) D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 334, 1931; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **42**, 364, 1932; R. Schmid, ZS. f. Phys. **84**, 732, 1933; W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ebenda **79**, 450, 1932. — [3]) $\varkappa$ (Bezeichnung nach Mulliken, l. c.) bedeutet die Quantenzahl, die zum Schwingungsdrehimpuls um die Kernverbindungsachse gehört. Sie ist mit der Quantenzahl v_2 eng verknüpft durch: $\varkappa = v_2, v_2 - 2, \ldots 0$ oder 1.

und daher als Linie erscheint, 3. daß die Linien $P(0), \ldots, P(\varkappa)$ und $R(0), \ldots, R(\varkappa - 1)$ ausfallen, was dadurch bedingt wird, daß $J \geqq \varkappa$ sein muß. Was wir nun bei der Überlagerung der einzelnen Bande aufeinander zu erwarten haben, ist erstens, daß eine Art des Intensitätswechsels zum Vorschein kommen, und zweitens, daß eine Lücke an der Stelle $P(1)$ [oder $R(0)$] bestehen muß. Wenn außer der Querschwingung noch ein

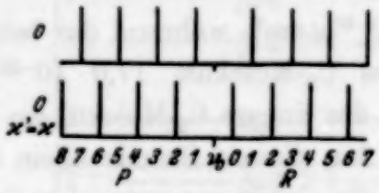


Fig. 3a.

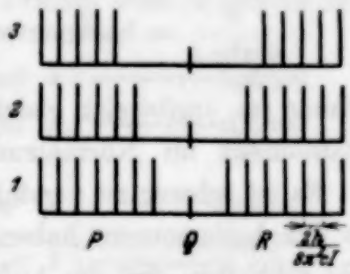


Fig. 3b.

J'' bedeutet die Quantenzahl vom Gesamtdrehimpuls des Moleküls im unteren Zustand und wird zur Numerierung der Linien des *P*- und *R*-Zweiges gebraucht. Die sogenannte $\varkappa$-Verdoppelung der Rotationsterme und somit die „Staggering" der Linien sind vernachlässigt.

Elektronendrehimpuls hinzukommt, so wird die Struktur der Bande viel komplizierter. Unter Zugrundelegung eines symmetrischen linearen Moleküls läßt sich also die Theorie nicht mit der Beobachtung in Einklang bringen.

Es kommt nun ein lineares Molekül in Frage, in dem die drei C-Atome unsymmetrisch angeordnet sind, ein drittes Atom also nicht im Zentrum

Fig. 4a.

Fig. 4b.

liegt. Hier müssen, wenn auch keine Querschwingung vorhanden ist, auch solche Linien vorkommen, die bei dem symmetrischen Molekül aus Symmetriegründen ausfallen mußten (Fig. 4a, vgl. Fig. 3a). Fig. 4b stellt die schon in Fig. 3b aufgezeichnete Rotationsstruktur wieder dar, die den $\varkappa' > 0$ entspricht. Wenn nun wie oben die zur Beobachtung gelangende Bande als Superposition von Banden mit $\varkappa' = 0, 1, 2, \ldots$ aufgefaßt wird, so sehen wir, daß sich die resultierende Rotationsstruktur mit der der vorliegenden Bande gut vereinigen läßt.

Es wäre ja grundsätzlich nicht unmöglich, daß sich die drei C-Atome in einer unsymmetrischen linearen Form anordnen, da, wie es auch bei einem zweiatomigen Molekül der Fall sein kann, die Konfiguration der

bindenden Elektronen nicht immer als symmetrisch anzunehmen ist. Die unsymmetrische Anordnung wäre dann besonders begünstigt, wenn die sich miteinander vereinigenden C-Atome in verschiedenen Atomzuständen sind.

Bei der obigen Deutung bleibt aber eine große Schwierigkeit: Das Trägheitsmoment I, welches aus der Beziehung

$$\frac{h}{4\pi^2 c I} = \text{beobachteter Linienabstand} \simeq 7{,}2\ \text{cm}^{-1}$$

zu errechnen ist, ergibt sich gleich $7{,}7 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2$, während das bekannte Trägheitsmoment im Normalzustand des C_2-Moleküls $17{,}0 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2$ beträgt. Es ist schwer zu verstehen, wie das lineare C_3-Molekül ein soviel kleineres Trägheitsmoment haben kann. Aus diesem Grunde allein dürfte man wohl schließen, daß die Auffassung, die ein unsymmetrisches lineares Molekülmodell zugrunde legt, auch nicht fähig ist, die beobachtete Bande zu deuten.

3. Wir versuchen nun, zu sehen, ob wir die Struktur der Bande durch Annahme einer gleichseitigen Dreieckgestalt erklären könnten. Hierbei handelt es sich um einen einfachen symmetrischen Kreisel, in dem zwischen den Trägheitsmomenten eine Beziehung: $A = B = C/2$ besteht. Für dessen Rotationsenergie gilt

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 C}\left(2J(J+1) - K^2\right), \tag{1}$$

wobei die zwei Quantenzahlen J und K ganze Zahlen sind und $J \geqq K$ ist. Um die Auswahlregel für die Kombination der Terme ableiten zu können, wollen wir zunächst die Symmetriecharaktere der Rotationseigenfunktionen in bezug auf Permutationen der gleichen Kerne in Erwägung ziehen. Die Moleküle von Typus XY_3 sind schon von Hund[1]) daraufhin untersucht worden und seine Ergebnisse würden gerade für den vorliegenden Fall anwendbar sein. Die Symmetriecharaktere in Abhängigkeit von den Quantenzahlen J und K unter Mitberücksichtigung der Symmetrie des Schwingungsterms, auf welchem sich die Rotationsstruktur aufbaut, sind in Fig. 5 veranschaulicht.

α bedeutet den kernsymmetrischen Term, dessen Eigenfunktion also bei einer Vertauschung von zwei *beliebigen* Kernen nicht geändert wird; β bedeutet den kernantisymmetrischen Term, bei dem eine Vertauschung beliebiger Kerne das Vorzeichen der Eigenfunktion wechselt; schließlich

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

bedeuten (γ, δ) zwei zusammenfallende entartete Terme, von denen der eine (γ) symmetrisch, der andere (δ) antisymmetrisch je in bezug auf zwei *bestimmte* Kerne ist.

Zur genauen Kenntnis der Symmetriecharaktere des Gesamtterms (Rotations- + Schwingungs- + Elektronenterms) ist es natürlich notwendig, auch die Symmetrie des Elektronenterms zu untersuchen. Über diese weiß man bis jetzt noch nichts. Im Prinzip wäre es jedoch immerhin

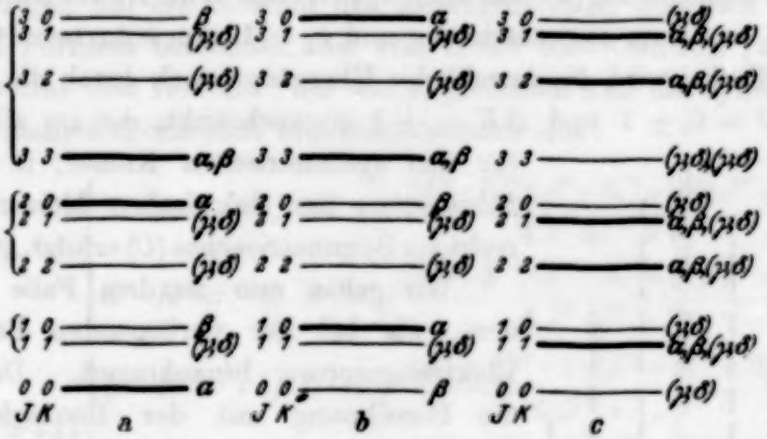


Fig. 5a. Fig. 5b. Fig. 5c.

Symmetriecharaktere der Rotationsterme des Moleküls von gleichseitiger Dreieckgestalt. In Fig. 5a ist die Schwingung symmetrisch, in Fig. 5b antisymmetrisch und in Fig. 5c entartet.

möglich, in bezug auf Vertauschung der Kerne die drei Symmetrieklassen α, β und (γ, δ) der Elektronenterme zu unterscheiden. Die Symmetrie des Gesamtterms läßt sich dann aus Fig. 5 mit Hilfe des folgenden Schemas ermitteln:

$$\alpha \cdot \alpha = \alpha, \quad \alpha\,(\gamma, \delta) = (\gamma, \delta),$$
$$\alpha \cdot \beta = \beta, \quad \beta\,(\gamma, \delta) = (\gamma, \delta),$$
$$\beta \cdot \beta = \alpha, \quad (\gamma, \delta)\,(\gamma, \delta) = \alpha, \beta\,(\gamma, \delta).$$

Es ist nun zu beachten, daß die Terme mit verschiedenem Symmetriecharakter in der Natur verschieden häufig, also mit verschiedenem statistischen Gewicht auftreten. Diese Gewichtsverhältnisse bestimmen sich durch die folgende Regel: Es kommen in der Natur nur die Terme vor, die unter Mitberücksichtigung des Kernspinanteils der Eigenfunktion kernsymmetrisch sind oder nur die, die kernantisymmetrisch sind, je nachdem ob die Kerne die Bose-Einstein- oder die Fermi-Dirac-Statistik befolgen (das Paulische Ausschließungsprinzip). Die Terme, die im ganzen entarteten Charakter haben, fallen immer weg. Es ist bekannt, daß der C-Kern keinen Spin hat und der Einstein-Bose-Statistik gehorcht; der Kernspinanteil der Eigenfunktion ist demnach stets vom α-Charakter. Wenn also die Symme-

triecharaktere der Elektronenterme außer acht gelassen werden, so müßten nur die in Fig. 5 mit α — mit dicken Linien — bezeichneten Terme wirklich vorkommen.

Handelte es sich um eine Grundbande im Ultrarot (Rotationsschwingungsspektrum), d. h. um den Übergang $v_2 = 0 \rightarrow v_2 = 1$[1]) in ein und demselben Elektronenzustand, der der Einfachheit halber als symmetrisch in den Kernen betrachtet wird, so würden die Übergänge von den α-Termen in Fig. 5a zu denen in Fig. 5c stattfinden, weil nach Hund[2]) der Schwingungszustand $v_2 = 0$ zum symmetrischen und $v_2 = 1$ zum entarteten Charakter gehört. Hierbei wird die Anzahl der Übergänge noch durch die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = \pm 1$ eingeschränkt, die im allgemeinen für den symmetrischen Kreisel, in dem die Schwingung des elektrischen Moments senkrecht zur Symmetrieachse (C) erfolgt, gültig sind.

Fig. 6. Q-Linien.

Wir gehen nun zu dem Falle über, in dem, wie bei der vorliegenden Bande, ein Elektronensprung hinzukommt. Damit wir die Berechnung mit der Beobachtung in Einklang bringen können, wollen wir die Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ und $\Delta K = \pm 1$ beibehalten und annehmen, daß im unteren Zustande der Elektronenterm zum symmetrischen (oder antisymmetrischen) und der Schwingungsterm ($v_1'' = 0$, $v_2'' = v_3'' = 0$) zum symmetrischen Charakter gehört, während im oberen Zustande der Elektronenterm vom entarteten und der Schwingungsterm ($v_1' = 0, v_2' = v_3' = 0$) vom symmetrischen Charakter ist. Wir haben es dann wieder mit den Übergängen zwischen den α-Termen in Fig. 5a (bzw. Fig. 5b) und den α-Termen in Fig. 5c zu tun.

Die Bandenlinien, die bei den Sprüngen $\Delta J = 0$ entstehen, mögen „Q-Linien" (bzw. „Q-Bande") genannt werden. In Fig. 6 sind die Q-Linien (ohne Rücksicht auf die Intensitätsverhältnisse) untereinander gezeichnet, die den Übergängen von verschiedenen Rotationstermen mit $J' = 0, 1, 2, \ldots$ entsprechen. Hierbei ist wieder angenommen, daß das Trägheitsmoment des Moleküls beim Elektronensprung ungeändert bleibt. Wir bekommen dann bei Überlagerung einzelner Q-Banden übereinander eine

---

[1]) Bei einem Molekül, bestehend aus drei gleichen Atomen, die in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet sind, stimmen die aktiven Eigenfrequenzen ν_2 und ν_3 miteinander überein, so daß sie mit einer einzigen Quantenzahl v_2 dargestellt werden können. — [2]) F. Hund, l. c.

äquidistante Linienfolge, deren Abstand durch $\Delta\nu = 6\,\frac{h}{8\pi^2 cC}\,(\mathrm{cm}^{-1})$ gegeben ist. Die „P- ($J' = J'' - 1$) und R- ($J' = J'' + 1$) Linien" liegen auf der lang- bzw. kurzwelligeren Seite der Nullinie (ν_0) und fallen zum Teil mit den Q-Linien zusammen (s. Fig. 7, unten). Der Linienabstand beträgt hier ein Drittel dessen der Q-Linien: $\Delta\nu = 2\,\frac{h}{8\pi^2 cC}\,(\mathrm{cm}^{-1})$.

Die Intensität S einer beim Übergang $(J', K') \to (J'', K'')$ emittierten Linie (bezogen auf *ein* Molekül des Anfangsniveaus) läßt sich durch die folgenden Formeln berechnen, die von Hönl und London[1]) sowie von Rademacher und Reiche[2]) für den allgemeinen Fall des symmetrischen Kreisels quantenmechanisch abgeleitet worden sind:

$$\left.\begin{array}{ll}
Q\,(J'-J''=\ 0) & \left\{\begin{array}{l} K'-K''=+1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''-K'')(J''+K''+1)(2J''+1)}{4J''(J''+1)}\,\nu^4, \\ K'-K''=-1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''+K'')(J''-K''+1)(2J''+1)}{4J''(J''+1)}\,\nu^4, \end{array}\right. \\
R\,(J'-J''=+1) & \left\{\begin{array}{l} K'-K''=+1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''+K''+1)(J''+K''+2)}{4(J''+1)}\,\nu^4, \\ K'-K''=-1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''-K''+1)(J''-K''+2)}{4(J''+1)}\,\nu^4, \end{array}\right. \\
P\,(J'-J''=-1) & \left\{\begin{array}{l} K'-K''=+1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''-K'')(J''-1-K'')}{4J''}\,\nu^4, \\ K'-K''=-1,\ \ S=\varkappa\varrho^2\,\dfrac{(J''+K'')(J''-1+K'')}{4J''}\,\nu^4, \end{array}\right.
\end{array}\right\} \quad (2)$$

wo $\varkappa$ eine Proportionalitätskonstante, in die die Übergangswahrscheinlichkeit für Schwingungs- und Elektronensprung eingeht, ν die Frequenz der bei dem betrachteten Übergang emittierten Linie, und ϱ das elektrische Moment (senkrecht zur C-Achse) des Kreisels darstellt. Die Gesamtintensität I der beim Übergang $(J', K') \to (J'', K'')$ emittierten Linie ergibt sich dann aus den Formeln (2) durch Multiplikation mit der Zahl der Moleküle im Anfangsniveau. Wenn die Verteilung der Moleküle auf die Anfangsniveaus als der thermischen Verteilung ähnlich angenommen werden dürfte, so ist die Intensität S noch mit dem Boltzmannschen Faktor:

$$e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 C}\,(2J'(J'+1)-K'^2)/kT}$$

---

[1]) H. Hönl, Ann. d. Phys. **79**, 315, 1926; H. Hönl u. F. London, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925. — [2]) H. Rademacher u. F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927.

zu multiplizieren. Man erhält schließlich die Intensitätsverteilung in der Bande, indem man die Intensität I für alle möglichen Übergänge berechnet und sie für diejenigen Linien summiert, die aufeinanderfallen. Sie erweist sich dadurch charakterisiert, daß die Q-Linien, mit Ausnahme der Linie $\nu = \nu_0 - \frac{h^2}{8\pi^2 cC}$ (cm^{-1}), ein Intensitätsmaximum in der Mitte haben und der Gaußschen Exponentialkurve ähnlich nach beiden Seiten hin abgeschwächt werden, während die R- und P-Linien, abgesehen von regelmäßigen Intensitätsschwankungen, das normale Aussehen des zweiatomigen Molekülspektrums mit positivem und negativem Zweig zeigen. Die Kurve I_e in Fig. 7 stellt die berechnete Intensitätsverteilung dar, die der willkürlich angenommenen Temperatur von 4000° abs. entspricht. Die auf diese Weise errechneten Linienanordnungen sowie Intensitätsverhältnisse stehen keineswegs mit der wirklich beobachteten in Übereinstimmung. Diese Schwierigkeit könnte jedoch folgendermaßen behoben werden.

Wir nehmen zunächst an, daß um die Leuchtstelle des Bogens herum eine auf niedrigerer Temperatur befindliche Dampfschicht vorhanden ist, die aus den von der Erzeugungsstelle nach allen Seiten hinwegstreuenden C_3-Molekülen besteht. Durch die in dieser Schicht eintretende Absorption würde die Schwächung der von dem Leuchtkern ausgestrahlten Bandenlinien veranlaßt werden. Wir haben einfach angenommen, daß eine absorbierende Schicht mit konstanter Dichte der C_3-Moleküle um die zylindrische Emissionsstelle herum gleichmäßig verteilt und die darin herrschende Temperatur etwa 2000° abs. wäre. Wieder unter der Voraussetzung einer Boltzmannschen Verteilung der Rotationsterme im unteren Elektronenzustand wurde für die einzelne Linie die dem Extinktionskoeffizienten proportionale Größe I_a ausgerechnet, und zwar auf analoge Weise wie bei der Intensitätsberechnung der Emissionslinien, nur ist dabei der Boltzmannsche Faktor für die S-Werte gleich

$$e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 C}\,(2J''(J''+1)-K''^2)/2000\,k}$$

(s. Kurve I_a in Fig. 7).

Die Höhe der in Fig. 8 schematisch eingezeichneten Linien gibt die resultierende Intensität, die sich durch

$$J = I_e \cdot 10^{-c' I_a}$$

berechnen läßt, wobei die Konstante c' willkürlich gleich 0,5 gesetzt ist. Hier stellen die ausgezogenen Linien die Q-Bande dar, die punktierten Linien die P- und R-Banden.

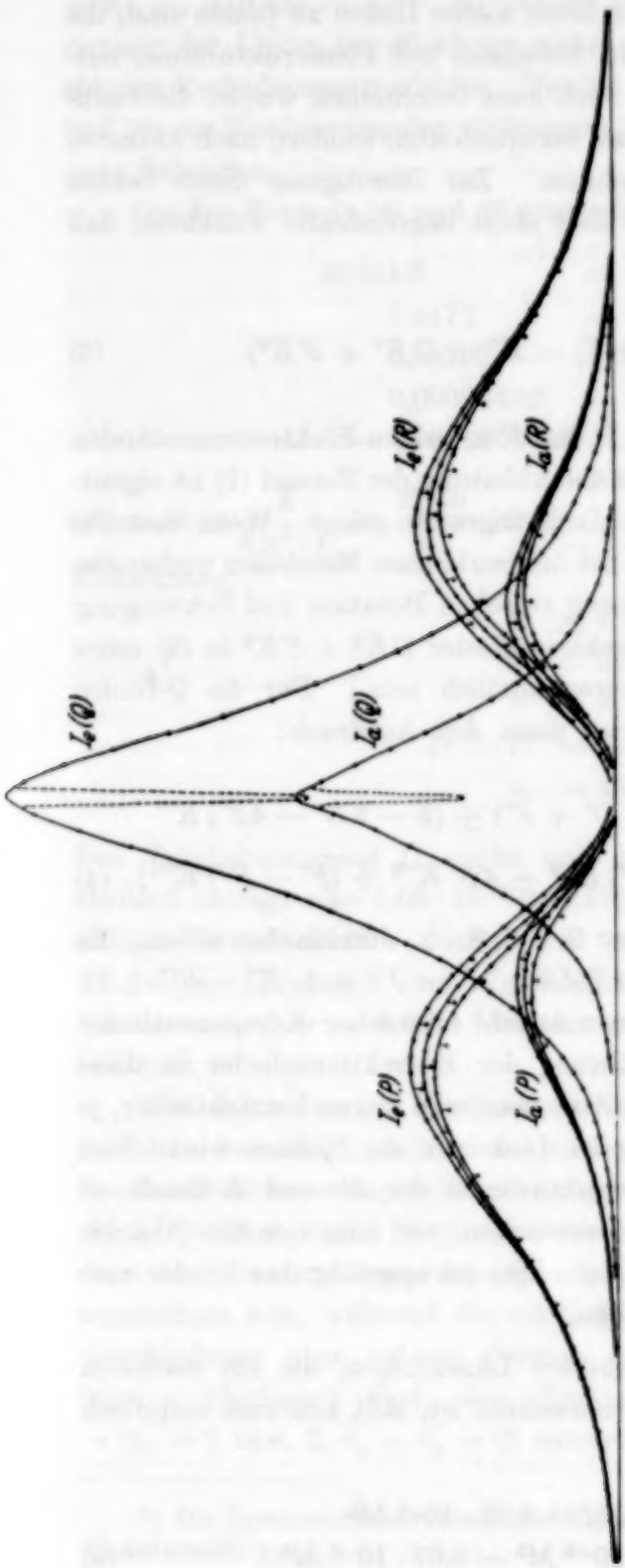


Fig. 7.

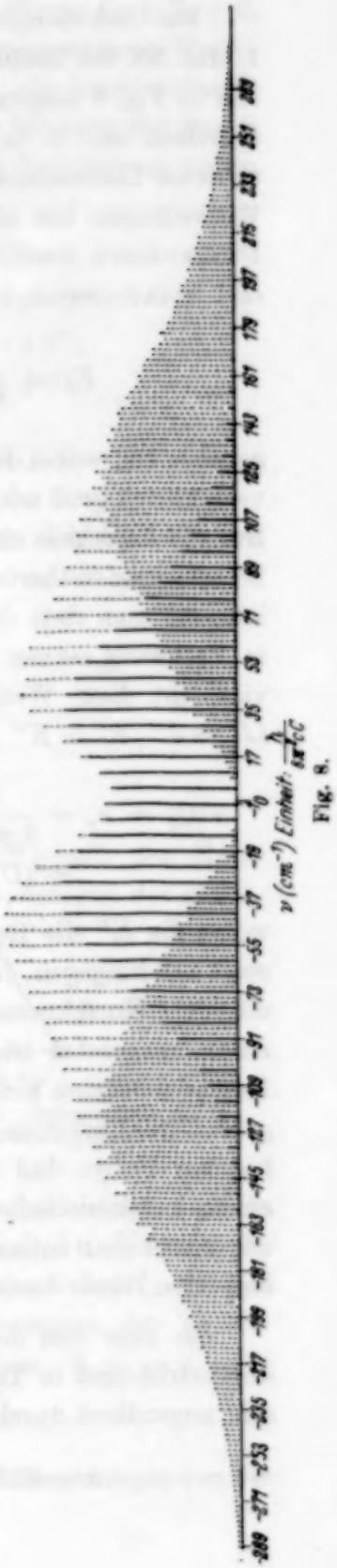


Fig. 8.

Die Schwierigkeiten, die noch unerklärt bleiben, bestehen darin, 1. daß bei der beobachteten Bande keine solche Linien zu finden sind, die den in Fig. 8 eingetragenen P- und R-Banden mit Feinstrukturlinien entsprechen, und 2. daß, wie weiter oben kurz beschrieben wurde, die beobachteten Linienabstände nicht genau konstant sind, sondern nach kürzeren Wellenlängen hin allmählich zunehmen. Zur Beseitigung dieser beiden Diskrepanzen machen wir die zur Zeit nicht begründende Annahme, daß die Rotationsenergie durch

$$E_r = \frac{h^3}{8\pi^3 C}\left(2J(J+1) - K^2 + DK^2 + FK^4\right) \tag{3}$$

gegeben sei, wobei die Konstanten D und F in beiden Elektronenzuständen verschieden groß sein können. [Bei der Ableitung der Formel (1) ist eigentlich die Annahme eines starren Moleküls zugrunde gelegt. Wenn man die Schwingung mitberücksichtigt, die bei den wirklichen Molekülen vorhanden ist, muß man stets die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung in Rechnung setzen. Für die Korrektionsglieder $DK^2 + FK^4$ in (3) möge vielleicht diese Wechselwirkung verantwortlich sein.] Für die Q-Linien ($J' = J''$, $K' = K'' \pm 1$) erhält man dann den Ausdruck:

$$\begin{aligned}\nu(Q) = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^3 cC}\{&(-1 + D' + F') \pm (2 - 2D' - 4F')K'' \\ &+ (D' - D'' + 6F')K''^2 \pm 4F'K''^3 + (F' - F'')K''^4\},\end{aligned} \tag{4}$$

wobei die K'' die Reihe der Zahlen: 0, 3, 6, 9, ... durchlaufen sollen. Es zeigt sich hingegen, daß jede R- oder P-Linie ($J' = J'' \pm 1$, $K' = K'' \pm 1$), die ohne Korrektionsglieder aus einer Anzahl schwacher Komponentlinien zusammengesetzt ist, durch Einführung der Korrektionsglieder in diese Komponentlinien zerlegt wird. Die Zerlegung wird um so beträchtlicher, je größer die Entfernung der betreffenden Linie von der Nullinie wird. Dies hat zur Folge, daß sich die Feinstrukturlinien der P- und R-Bande zu einem kontinuierlichen Untergrund verwischen, von dem sich die Q-Linien mit merklicher Intensität herausheben. Dies ist ungefähr das bei der vorliegenden Bande beobachtete Verhalten.

Die eine von den drei beobachteten Linienfolgen, die am stärksten hervortritt und in Tabelle 1 mit a bezeichnet ist, läßt sich nun empirisch sehr angenähert durch die Formel:

$$\begin{aligned}\nu = 43214{,}6 &+ 2{,}4177\,M + 5{,}07 \cdot 10^{-3} M^2 \\ &+ 4{,}02 \cdot 10^{-6} M^3 - 8{,}67 \cdot 10^{-8} M^4\end{aligned} \tag{5}$$

darstellen. Hierbei durchläuft die Laufzahl M die Werte $0, \pm 3, \pm 6, \pm 9, \ldots$, d. h. $M = \pm K''$ (s. Tabelle 1). Die hier angenommene Numerierung der Linien ist allerdings nicht die eindeutige, sie kann vielmehr etwaige Veränderungen erleiden. Dies ist jedoch für die Deutung der Bande und für die Bestimmung der wichtigsten Konstante, des Trägheitsmoments, ganz belanglos.

Aus den Formeln (4) und (5) folgen die Gleichungen:

$$\begin{aligned} 43214{,}6 &= \nu_0 - B(1 - D' - F'), \\ 2{,}4177 &= B(2 - 2D' - 4F'), \\ 0{,}00507 &= B(D' - D'' + 6F'), \\ 0{,}00000402 &= B(4F'), \\ -0{,}0000000867 &= B(F' - F''), \end{aligned}$$

wobei $B = \dfrac{h}{8\pi^2 c C} = \dfrac{27{,}66}{C} \cdot 10^{-40}$. Hieraus berechnen sich die folgenden Konstanten:

$$\begin{aligned} B &\simeq 1{,}2 \\ F' &= 8{,}4 \cdot 10^{-7}, \\ F'' &= 9{,}1 \cdot 10^{-7}, \\ D' - D'' &= 4{,}2 \cdot 10^{-3}, \\ \nu_0 &= 43215{,}8. \end{aligned}$$

Das Trägheitsmoment C ergibt sich gleich $2{,}8 \cdot 10^{-39}\,\mathrm{g\,cm^2}$, der Kernabstand beträgt also $1{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm (Fig. 9). Diese Dimension des gleichseitigen Dreieckmodells dürfte wohl mit der bekannten Dimension des C_2-Moleküls im Normalzustand ($r = 1{,}311 \cdot 10^{-8}$ cm) verträglich sein.

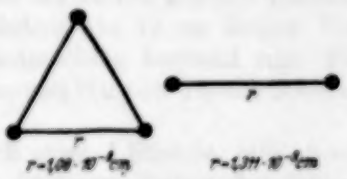


Fig. 9. Dimensionen der C_2- und C_3-Moleküle.

Wie schon vorher erwähnt, scheint die Annahme berechtigt, daß bei der vorliegenden Bande nur die bevorzugten Schwingungssprünge $\Delta v = 0$ vorkommen. Die am intensivsten auftretende Linienfolge a würde dann dem Schwingungssprung $(v_1' = 0, v_2' = v_3' = 0) \rightarrow (v_1'' = 0, v_2'' = v_3'' = 0)$ zuzuordnen sein, während die schwächeren Linienfolgen b und c, die mit verschiedenen aber nahezu gleichen Lagen und Abständen der Linienfolge a überlagert sind, den Sprüngen $(v_1' = 1$ bzw. $2, v_2' = v_3' = 0) \rightarrow (v_1'' = 1$ bzw. $2, v_2'' = v_3'' = 0)$ entsprechen würden[1]).

[1]) Die Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen sind unabhängig von der Quantenzahl v_1.

Fassen wir den Inhalt der obigen Ausführungen kurz zusammen, so hat sich gezeigt, daß die Kohlenstoffbande bei 2313 Å durch Annahme eines C_3-Moleküls von der gleichseitigen Dreieckgestalt *formal* gedeutet werden kann. Dabei haben wir bestimmte Korrektionsglieder in die bekannte Rotationstermformel des symmetrischen Kreisels einzuführen und anzunehmen, daß die um die Leuchtzentren befindliche Absorptionsschicht die *„Selbstumkehrung"* der Bande (in Analogie zu der der Atomlinien) hervorruft. Die entscheidende Festlegung des Bandenträgers wäre also dann möglich, wenn man eine Lichtquelle herstellen könnte, bei der die mögliche Existenz der Absorptionsschicht auszuschließen ist, oder wenn es gelingen würde, eine reine Absorptionsbande des C_3-Moleküls zu beobachten. Leider jedoch scheint eine solche Möglichkeit zunächst aussichtslos.

Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, Herrn T. Miyata für seine Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Port Arthur (Süd-Mandschurei), Physik. Lab. d. Techn. Hochschule.

Über ein ultraviolettes Bandensystem von AsN.

Von **J. W. T. Spinks** in Darmstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Es wurde ein Bandensystem gefunden, das dem AsN angehört. Die Kantenformel lautet:

$$\nu_k = 35905{,}9 + (863{,}02\,v' - 8{,}24\,v'^2) - (1062{,}6\,v'' - 5{,}36\,v''^2).$$

Das Bandensystem ist wahrscheinlich ein $^1\Pi$-$^1\Sigma$-Übergang.

Im Anschluß an die kürzlich erfolgte Untersuchung eines Bandensystems des PN-Moleküls[1]) schien es von Interesse, die Beobachtungen auch auf die Verbindung AsN auszudehnen, um die Molekülkonstanten der Reihe N_2, PN, AsN vergleichen zu können.

A. Experimentelles.

Das untersuchte Spektrum wurde unter analogen Bedingungen wie das PN-Spektrum angeregt. Einer wassergekühlten Entladungsröhre, wie sie gewöhnlich für die Anregung des H_2-Kontinuums benutzt wird, wurde über einen 6000 Volt-Transformator 1 kW zugeführt. In der eigentlichen Entladungsröhre befand sich noch ein Quarzrohr von etwa 6 mm innerem Durchmesser. In dieses wurde vor dem Aufkitten der Quarzfenster eine kleine Menge reinen metallischen Arsens eingebracht. Darauf wurde die Entladungsröhre ausgepumpt und mehrmals mit trockenem Stickstoff gefüllt. Die Entladung erfolgte bei einem Druck von einigen Millimetern Hg. Sie war von einem außerordentlich starken „clean up" begleitet, so daß sie immer schon nach etwa $^1/_2$ Minute zum Stillstand kam. Dann wurde einfach etwas Stickstoff aus dem mit der Entladungsröhre verbundenen Vorratsgefäß eingeleitet. Die Quarzfenster der Röhre wurden während der Entladung sehr rasch beschlagen, selbst nachdem ein 12 cm langes Verlängerungsrohr angebracht worden war. Der Niederschlag bestand zum Teil aus einem orangefarbigen Pulver, wahrscheinlich dem von Hugot[2]) beschriebenen festen Nitrid AsN.

Das Arsen in der Quarzröhre verschwand nach etwa 1 Stunde, teils durch Nitridbildung, teils durch Destillation nach den kälteren Teilen der Röhre. Mit dieser Anordnung wurde die Entladung in erster und zweiter Ordnung des Darmstädter 3 m-Gitters aufgenommen. Die endgültigen Aufnahmen wurden bei einer Spaltweite von 0,01 mm und 30 Minuten Belichtungszeit gemacht. Die Platten wurden mit einem Abbeschen Komparator ausgemessen. Der Eisenbogen diente als Vergleichsspektrum.

B. Träger der Banden.

Die Banden liegen zwischen 2400 und 3100 Å und sind nach Rot abschattiert. Sie erscheinen nicht in einer Entladung durch reines N_2 allein oder durch As + H_2. Diese Tatsache, ebenso wie der beobachtete „clean up"-

[1]) J. Curry, L. Herzberg u. G. Herzberg, ZS. f. Phys. **86**, 348, 1933. — [2]) L. Hugot, C. R. **139**, 54, 1904.

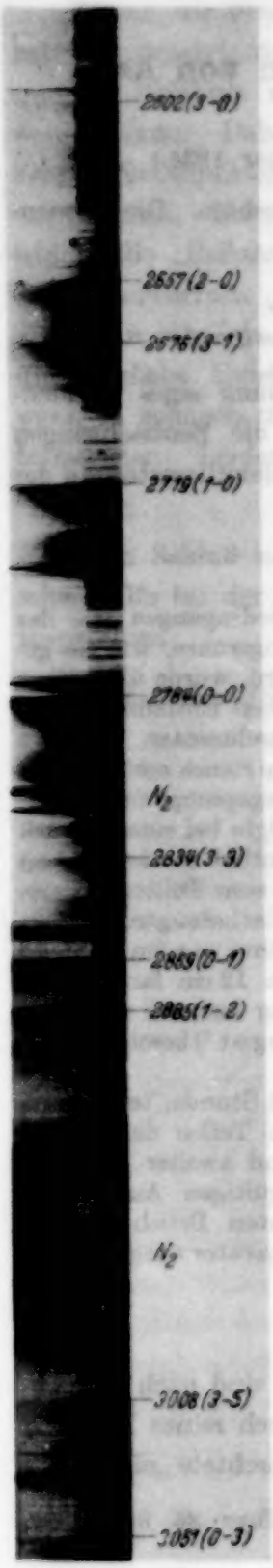


Fig. 1. Spektrogramm der AsN-Banden (2. Ordnung des 3 m Gitters)

Effekt und die Bildung von festem Nitrid, zeigt deutlich, daß der Träger des Bandensystems eine Verbindung von As und N ist. Da fernerhin das Bandensystem einem zweiatomigen Molekül angehört, muß es sich hier um das Molekül AsN handeln. Dazu kommt noch die große Ähnlichkeit des Spektrums mit dem von PN.

C. Analyse der Banden.

Die Diagonalen des Kantenschemas ebenso wie die O—O-Bande waren ohne weiteres auf den Platten zu erkennen. In Fig. 1 ist ein Spektrogramm wiedergegeben[1]).

Die Analyse der Banden wurde wesentlich erschwert, sowohl durch Überlappen der verschiedenen Banden von AsN als auch durch Überlagerung der Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe, speziell bei 2977 Å. Deshalb konnten, obwohl etwa 30 Banden identifiziert wurden, nur 10 genau ausgemessen werden. Diese wurden auf mehreren Platten, auf jeder viermal, gemessen.

Es wurde die Feinstruktur der 0, 0-, 0, 1-, 1, 0-, 2, 0- und 1, 2-Bande ausgemessen. Durch Vergleich der Messungen der 0, 0-Bande auf zwei Platten wurde die Genauigkeit zu $\pm$ 0,07 cm^{-1} bestimmt.

Die Banden zeigen einen ganz ähnlichen Charakter wie die PN-Banden zwischen 2400 und 2900 Å, die einem $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang zugehören. Im Falle des AsN können in einiger Entfernung von den Überlagerungen an den Bandenköpfen je ein *P*- und *Q*-Zweig unterschieden werden. Außerdem zeigen die intensivsten Banden eine *Q*-Kante, die gegen die *R*-Kante etwas nach langen Wellen verschoben ist. Dies, zusammen

[1]) Die beiden Hälften des Spektrogramms sind von zwei nicht ganz gleichartigen Platten kopiert. Die starken Linien sind Arsenbogenlinien.

mit der allgemeinen Ähnlichkeit der AsN- und PN-Banden, macht es sehr wahrscheinlich, daß es sich auch hier um einen $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang handelt.

Jedoch weist die Rotationsstruktur außerordentlich starke Störungen auf, weshalb die Banden bis jetzt noch nicht analysiert werden konnten, obwohl die Auflösung so gut ist wie sie bei PN war. Ohne die Störungen wäre eine Analyse sicher möglich gewesen. Da zur Ausführung einer vollständigen Rotationsanalyse erst Aufnahmen mit größerer Dispersion gemacht werden müssen, soll die Schwingungsanalyse schon jetzt vorgelegt werden.

Tabelle 1 gibt Wellenzahlen und Intensität der intensivsten Bandenkanten. Die 0, 0-Bande ist am intensivsten. Die Genauigkeit der Messungen der Bandenkanten ist natürlich geringer als die der einzelnen Linien. Sie beträgt etwa 0,3 cm^{-1} für die intensiveren Banden.

Tabelle 1.

λ_{Luft}	ν_{vac}	v'	v''	Intensität
2601,97 Å	38 421,0 cm^{-1}	3	0	2
2656,52	37 632,1	2	0	5
2675,59	37 363,9	3	1	4
2719,49	36 760,7	1	0	7
2784,25	35 905,9	0	0	10
2833,54	35 281,2	3	3	1
2868,71	34 848,7	0	1	6
2884,66	34 656,0	1	2	3
3007,81	33 237,1	3	5	1
3051,00	32 766,6	0	3	2

Die Wellenzahlen der Kanten können durch die Formel

$$\nu_K = 35905{,}9 + (863{,}02\, v' - 8{,}24\, v'^2) - (1062{,}6\, v'' - 5{,}36\, v''^2)$$

dargestellt werden.

Tabelle 2.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5
0	35 905,9 (0)	34 848,7 (+ 0,04)	*	32 766,6 (+ 0,26)	—	—
1	36 760,7 (+ 0,02)	—	34 656,0 (— 0,9)	—	—	—
2	37 632,1 (+ 33,12)	—	*	*	*	—
3	38 421,0 (+ 0,2)	37 363,9 (+ 0,24)	—	35 281,2 (— 0,04)	—	33 237,1 (— 4,72)

Tabelle 2 gibt das Kantenschema. Der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten der Wellenzahl ist in Klammern angegeben. Banden, die zwar beobachtet sind, aber wegen Überlappens anderer Banden nicht gemessen werden konnten, sind durch * gekennzeichnet.

Die 2, 0-Bande ist gestört. Der Unterschied zwischen ihrer tatsächlichen Wellenzahl und der aus der Formel berechneten beträgt 33,12 cm^{-1}. Leider konnten wegen Überlappung keine anderen Banden mit $v' = 2$ genau gemessen werden. Doch da die 2, 0-Bande eine der intensivsten Banden ist und auf mehreren Platten gemessen wurde, ist das Vorhandensein der Störung des Niveaus $v' = 2$ vollkommen sichergestellt.

D. Vergleich der Moleküle N_2, PN *und* AsN.

In Tabelle 3 sind verschiedene Konstanten der Moleküle N_2, PN und AsN zusammengestellt. Entsprechend der Tatsache, daß die Atome N, P und As gleiche Elektronenstruktur haben (^4S), variieren die Konstanten der Moleküle N_2, PN und AsN in gesetzmäßiger Weise. Eine weitere Diskussion muß verschoben werden, bis die Rotationsanalyse von AsN vorliegt.

Tabelle 3.

Moleküle	Übergang	ν_{00}	ω_0'	$\omega_0' x_0'$	ω_0''	$\omega_0'' x_0''$
N_2	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	68 962,7	1678,96	13,32	2345,16	14,45
PN	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	39 688,5	1095,87	7,22	1330,26	6,98
AsN	$^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$	35 905,9	863,02	8,24	1062,60	5,36

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. G. Herzberg meinen wärmsten Dank auszusprechen für seine wertvollen Ratschläge und seine freundliche Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. H. Rau für die Bereitstellung der Institutsmittel herzlichst zu danken.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1934.

Messungen der Dipolmomente von Stickoxydul und Äthylnitrit am Dampf.

Von **Ernst Czerlinsky** in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1934.)

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Stickoxyduls wird nach der Schwebungsmethode gemessen; das Moment des Stickoxydulmoleküls beträgt: $\mu = (0{,}14 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-18}$. Die Struktur wird diskutiert. — Für Äthylnitrit wird aus der DK-Messung bei einer Temperatur und optischen Daten das Moment bestimmt, es beträgt $\mu = 2{,}38 \cdot 10^{-18}$.

§ 1. Einleitung.

Das Dipolmoment μ eines Stoffes ergibt sich am genauesten aus Präzisionsmessungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ε am Gas oder Dampf. Nach Debye besteht zwischen ε und μ folgende Beziehung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma + \frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

(M bedeutet das Molekulargewicht, d die Dichte, N die Loschmidtsche Zahl, γ die elektrostatische Polarisierbarkeit des Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur) oder umgeformt

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{3}{4\pi N} T \equiv D = \gamma \cdot T + \frac{\mu^2}{3k}.$$

Man schreibt diese Gleichung gewöhnlich in der Form

$$D = aT + b,$$

d. h. ist die DK für verschiedene Temperaturen durch Messung ermittelt, und trägt man D als Funktion von T auf, so ergibt sich eine gerade Linie; ihr Abschnitt auf der Ordinatenachse ist $b = \frac{\mu^2}{3k}$, mißt also das Dipolmoment, und ihre Steigung a ergibt die elektrostatische Polarisierbarkeit des Moleküls.

Über die Temperaturabhängigkeit der DK des Stickoxyduls (N_2O) liegen Messungen von mehreren Autoren[1]) vor, deren Resultate zum Teil nicht übereinstimmen bzw. mit den neueren Ergebnissen der Ultrarotforschung schwer vereinbar sind. Um diese Diskrepanzen zu klären, haben

[1]) H.-J. v. Braunmühl, Phys. ZS. **28**, 141, 1927; P. N. Ghosh, P. C. Mahanti u. B. C. Mukherjee, ZS. f. Phys. **58**, 200, 1929; C. H. Schwingel u. J. W. Williams, Phys. Rev. **35**, 855, 1930.

wir eine sorgfältige Neubestimmung des Dipolmomentes des Stickoxydulmoleküls vorgenommen. Weiterhin wurde das elektrische Moment des Äthylnitritmoleküls ($C_2H_5 \cdot ONO$) aus DK-Messungen am Dampf und optischen Daten ermittelt.

§ 2. Experimentelles.

Die Messungen der DK erfolgten nach der Schwebungsmethode. Die Meßanordnung wurde im wesentlichen so errichtet, wie sie bei Stuart[1]) beschrieben ist. Zur Beobachtung der Schwebungen diente ein Vibrationsgalvanometer. Um Zieherscheinungen zu vermeiden, die besonders bei der kleinen DK des Stickoxyduls störend auftreten, wurde mit Oberschwingungen gearbeitet. Der Gaskondensator war vergoldet, die Bestimmung seiner Zuführungskapazitäten erfolgte nach der von Fuchs[2]) angegebenen Methode. Vor jeder Meßreihe wurde eine Messung an einer Prüfsubstanz mit genau bekannter DK (Kohlendioxyd bzw. Äthyläther) ausgeführt, um das einwandfreie Arbeiten der Apparatur gewährleisten zu können. Der Gaskondensator tauchte in ein Ölbad ein, dessen Temperierung durch siedendes Wasser bzw. Anilin erfolgte. Die Temperatur des Ölbades wurde mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Widerstandsthermometer bestimmt. Bei der Stickoxydulmessung wurden mit Fett geschmierte Glashähne verwandt; bei der Äthylnitritmessung waren nur Stocksche Ventile in Gebrauch, um eine Zersetzung der Substanz an Fett auszuschließen.

Die Herstellung des Stickoxyduls geschah für *eine* Meßreihe durch Zersetzung des stickoxyd-schwefligsauren Kaliums[3]), für die übrigen Meßreihen aus Ammoniumnitrat. Beim Füllen des an den Gaskondensator angeschlossenen Vorratsgefäßes passierte das Gas ein langes mit P_2O_5 gefülltes Rohr, wurde mit flüssiger Luft eingefroren, dann durch langsame Destillation bei -80^0 C von allen Verunreinigungen befreit und im Vorratsgefäß über P_2O_5 aufbewahrt. — Das Äthylnitrit stellte uns das hiesige Chemische Institut zur Verfügung, zur Trocknung wurde $CaCl_2$ verwandt.

Jedes Meßergebnis ist das Mittel aus sechs bis neun Einzelmessungen, deren Ausführung sich über mehrere Stunden erstreckt. Um den Frequenzgang der Sender möglichst zu vermeiden, wurde die Zimmertemperatur am Tage vor den Messungen konstant gehalten, mehrere Stunden vor Beginn

---

[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928. — [2]) O. Fuchs, ebenda **63**, 824, 1930. — [3]) H. Gehlen, Ber. d. D. Chem. Ges. **65**, 1130, 1932.

der Beobachtungen die Sender in Betrieb gesetzt und die Heizung des Gaskondensators angestellt. Nur unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßnahmen ist es möglich, die DK mit der unten angegebenen Genauigkeit zu ermitteln.

§ 3. Ergebnisse und Diskussion.

I. Stickoxydul.

a) Ergebnis. Da zu entscheiden war, ob das Moment des Stickoxydulmoleküls tatsächlich Null ist, oder ob es einen endlichen, dann aber sicher kleinen Wert hat, mußten die Messungen der DK mit äußerster Sorgfalt ausgeführt werden. Mehrere Meßreihen ergaben übereinstimmend ein kleines Moment. Es sei hier nur eine Meßreihe angeführt.

Tabelle 1.

Temperatur	p	$(\varepsilon - 1) \cdot 10^3$	Mittlerer Fehler	$d \cdot 10^3$	$D \cdot 10^{23}$
292,5°	760 mm Hg	1,036	1 ‰	1,844	94,97
378,1	760	0,8024	4 ‰	1,441	120,1
453,7	760	0,6524	4 ‰	1,182	144,7

Die Eichung der Apparatur mit Kohlensäure ergab für $T = 292{,}3°$, $p = 760$ mm

$$\varepsilon - 1_{CO_2} = 0{,}921 \cdot 10^{-3} \pm 1{,}4‰.$$

Dieser Wert stimmt bis auf 1‰ mit den Messungen von Stuart[1]) überein. Bei der Berechnung der realen Gasdichten d für Stickoxydul wurden die gleichen Abweichungen vom idealen Zustand eingesetzt, wie sie sich für Kohlensäure aus der Zustandsgleichung von Clausius (Planck, Thermodynamik) ergeben. Zu diesem Verfahren sind wir berechtigt, da Kohlensäure und Stickoxydul als isostere Moleküle in ihren physikalischen Eigenschaften weitgehend übereinstimmen[2]). Die Korrektionen der idealen Dichte betragen für

$$293°: \ 6‰,$$
$$373°: \ 4‰,$$
$$450°: \ 0‰.$$

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte von D sind in Fig. 1 als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Der positive Ordinatenabschnitt bei $T = 0$

[1]) H. A. Stuart, l. c. — [2]) Die Übereinstimmung beider Gase in ihrem thermodynamischen Verhalten äußert sich darin, daß ihre Gefrierpunkte, Siedepunkte und kritische Daten auffallend benachbart liegen. Die Molekulargewichte sind praktisch identisch.

liegt weit außerhalb der Fehlergrenze. Das Moment des N_2O-Moleküls beträgt

$$\mu = (0{,}14 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-18} \text{ elst. Einh.}$$

Die elektrostatische Polarisierbarkeit des Moleküls ist

$$\gamma = (3{,}08 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-24}.$$

b) Diskussion. Im folgenden vergleichen wir die Meßergebnisse der eingangs zitierten Autoren mit den oben dargestellten, um dann auf die Konstitutionsfrage des N_2O-Moleküls einzugehen. Weiterhin bestimmen wir das Ultrarotglied aus der elektrostatischen Polarisierbarkeit. — Aus

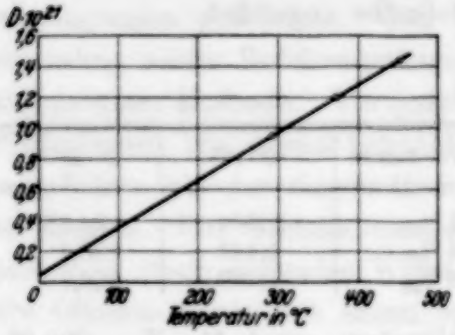


Fig. 1.

Vergleichsmessungen der DK von Sauerstoff und Stickoxydul berechnete v. Braunmühl das Moment des N_2O-Moleküls zu $\mu = (0{,}249 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-18}$; nach der gleichen Methode bestimmte er das Moment des CO_2-Moleküls zu $\mu = (0{,}145 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-18}$ [1]). Nach den Messungen von Stuart[2]) hat das CO_2-Molekül das Moment Null, d. h. es ist linear-symmetrisch gebaut; dieses Ergebnis wird durch die Analyse des Ultrarotspektrums der Kohlensäure bestätigt. Der durch die Meßmethode hervorgerufene systematische Fehler bei den angeführten v. Braunmühlschen Momenten wird bei seiner N_2O-Messung vermutlich von der gleichen Größe sein wie bei der CO_2-Messung, da die $(\varepsilon - 1)$-Werte beider Gase sich nur um wenige Prozent unterscheiden, mit anderen Worten, v. Braunmühl wird das Moment des N_2O-Moleküls um den Betrag seines CO_2-Momentes zu groß angegeben haben. Führt man diese Korrektion ein, so stimmt die v. Braunmühlsche Angabe mit unserem Ergebnis innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Ghosh, Mahanti und Mukherjee[3]) berechnen aus ihren Messungen der Temperaturabhängigkeit der DK für N_2O das Moment Null und schließen auf den linear-symmetrischen Bau des Moleküls. Die Fehlergrenze der Messungen geben sie nicht an. Eine kritische Nachprüfung ihrer Ergebnisse erweist jedoch, daß die Meßfehler den absoluten Fehler $\Delta\mu \simeq 0{,}2 \cdot 10^{-18}$ bei der Bestimmung des Moments verursachen. Dieser Fehler ist zehnmal

[1]) H.-J. v. Braunmühl, l. c. — [2]) H. A. Stuart, l. c. — [3]) P. N. Ghosh, P. C. Mahanti u. B. C. Mukherjee, l. c.

so groß als der, mit dem unsere Messungen behaftet sind, die Untersuchung von Ghosh und Mitarbeitern läßt folglich keinen quantitativen Schluß über Moment und Struktur des N_2O-Moleküls zu.

Die gleiche Betrachtung gilt für die Arbeit von Schwingel und Williams[1]). Sie finden, daß die N_2O-Molekel unpolar ist, den Fehler ihrer $\varepsilon - 1$-Bestimmungen geben sie zu 1,5% an, d. h. der absolute Fehler bei der Momentbestimmung ist größer als das tatsächliche Moment.

Wir wenden uns nun der Konstitutionsfrage zu. Das kleine Dipolmoment des Stickoxyduls ist nur verträglich mit einer linear-unsymmetrischen Struktur; für die Ringform wäre ein größeres Moment zu erwarten. Die Analyse des Ultrarotspektrums von N_2O, die Plyler und Barker[2]) durchgeführt haben, zeigt ebenfalls, daß nur das unsymmetrische Stabmodell in Frage kommt und die Ringform ausgeschlossen ist. Nun sind aber zwei linear-unsymmetrische Anordnungen möglich, entweder N—O≡N (I) oder N≡N=O (II), und der Entscheid zwischen diesen beiden Modellen kann weder durch die elektrische noch durch die optische Methode der Strukturbestimmung herbeigeführt werden.

In unserem Fall sprechen gegen die Konfiguration I vor allem zwei Gründe[3]):

a) Es ist kein dreiatomiges Molekül bekannt, bei dem die Bindungen zweier Atome der gleichen Ordnungszahl mit dem dritten unterschiedlichen Charakter aufweisen.

b) Nach der chemischen Erfahrung ist das Sauerstoffatom verhältnismäßig leicht abtrennbar, Stickoxydul zerfällt in Stickstoff und Sauerstoff.

Somit ist die Konfiguration II hinreichend gesichert.

Tabelle 2.

	$P_E + P_A$	$P_E = R_\infty$	P_A	$\frac{P_A}{P_E + P_A}$	$P_0 = \frac{\mu^2}{3kT}\frac{4\pi}{3}N$
N_2O	7,81	7,35[4])	0,46	5,9%	0,414 (293°)
CO_2	7,30[5])	6,49[6])	0,81	11	0

[1]) C. H. Schwingel u. J. W. Williams, l. c. — [2]) E. K. Plyler u. E. F. Barker, Phys. Rev. **38**, 1827, 1931. — [3]) Vgl. die eingehende Darstellung in der Monographie „Molekülstruktur" von H. A. Stuart, Berlin 1934 (im Druck). — [4]) Berechnet nach der Dispersionsformel von Koch, siehe Landolt-Börnstein, Erster Ergänzungsband, S. 525. — [5]) Mittel aus den DK-Messungen von C. T. Zahn (Phys. Rev. **27**, 455, 1926) und H. A. Stuart (ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928). — [6]) Nach der Dispersionsformel von O. Fuchs (ZS. f. Phys. **46**, 519, 1928).

Da unsere Messungen uns den optischen Beitrag $P_E + P_A = \frac{4\pi}{3} N_\gamma$ ergeben, ist es möglich, das Ultrarotglied P_A zu bestimmen. In Tabelle 2 sind die Werte für N_2O und CO_2 zusammengestellt.

II. Äthylnitrit.

a) Ergebnis. Da die Substanz schon bei 70° C merklich zerfällt, mußte darauf verzichtet werden, die Temperaturabhängigkeit der DK zu messen, es wurde die DK für 17,2° C und 760 mm Dampfdruck festgestellt. Dabei ergab sich

$$\varepsilon - 1_{C_2H_5 \cdot ONO} = 1{,}83 \cdot 10^{-2} \pm 1\%.$$

Die Eichung der Apparatur mit Äthyläther ergab den mit den Untersuchungen von Fuchs[1]) übereinstimmenden Wert

$$\varepsilon - 1_{(C_2H_5)_2O} = 0{,}267 \cdot 10^{-2} \; (t = 18{,}2^0\,\text{C},\; p = 299{,}8\,\text{mm}).$$

Die reale Dichte und der Brechungsindex wurden von Weiss[2]) ermittelt.

Bei der Berechnung des Dipolmoments setzen wir für den temperaturunabhängigen Anteil $P_E + P_A = \frac{4\pi}{3} N\gamma$ der Polarisierbarkeit $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ die Molekularrefraktion R für die Wellenlänge $\lambda = 546{,}1$ mμ ein. Die Vernachlässigung des Ultrarotgliedes und der Extrapolation von R auf die Frequenz $\nu = 0$ ergibt in Anbetracht des großen Moments des Äthylnitrits nur einen kleinen Fehler. (Ein Fehler von 10% in der elektrostatischen Polarisierbarkeit macht auf das Moment weniger als 1% aus.)

Wir erhalten dann

$$\frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = P - P_E = (138 - 18)\,\text{cm}^3,$$

$$\mu = 2{,}38 \cdot 10^{-18}\ \text{elst. Einh.}$$

b) Diskussion. 1. Das Gruppenmoment $\bar{O}{=}N{-}\dot{O}$ läßt sich ohne Rücksicht auf die Konstitutionsfrage durch vektorielle Zerlegung angeben, wenn man die wechselseitige Induktion der Gruppenmomente vernachlässigt:

$$\mu_{O=N-O} = 1{,}9 \cdot 10^{-18}.$$

---

[1]) O. Fuchs, l. c. — [2]) M. Weiss, ZS. f. Phys. (erscheint demnächst).

$n = 1{,}001169$ ($\lambda = 546{,}1$ mμ)
Reale Dichte = Ideale Dichte · 1,046 } $t = 20^0$ C, $p = 760$ mm Hg.

2. Zum Vergleich seien einige Momente von Nitriten zusammengestellt (in benzolischer Lösung gemessen): Amylnitrit $\mu = 2{,}27 \cdot 10^{-18}$ [1]), Äthylnitrit $\mu = 2{,}20 \cdot 10^{-18}$ [2]), n-Propylnitrit $\mu = 2{,}28 \cdot 10^{-18}$ [2]). Die Abweichungen von unserem Äthylnitritmoment dürften, soweit sie nicht in der Meßmethode begründet sind, auf dem Induktionseffekt [3]) beruhen.

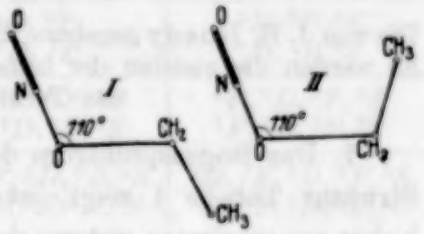


Fig. 2.

3. Die Konfiguration des Äthylnitritmoleküls haben Stuart und Volkmann [4]) angenähert bestimmt: Aus der Diskussion des von ihnen gemessenen Kerr-Effektes und des elektrischen Moments folgt, daß die gestreckte Form (I) nicht stabil ist (Fig. 2); das Molekül nimmt wahrscheinlich die Wannenform (II) an, allerdings kann man nicht den Grad der Drehbarkeit der endständigen Gruppen um die C—O-Achse abschätzen.

Herrn Prof. R. Gans danke ich für die weitgehende Bereitstellung der Institutsmittel und die freundliche Unterstützung, die er mir und der Arbeit zuteil werden ließ.

Herrn Privatdozent Dr. H. A. Stuart bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für manche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die es mir durch Gewährung eines Forschungsstipendiums ermöglichte, die Untersuchungen auszuführen.

Königsberg i. Pr., den 24. Januar 1934, II. Physikalisches Institut.

---

[1]) A. Weissberger u. R. Sängewald, Chem. Ber. **65**, 701, 1932. — [2]) E. G. Cowley u. J. R. Partington, Journ. chem. soc. 1933, S. 1252. — [3]) H. A. Stuart, Phys. ZS. **31**, 80, 1930. — [4]) H. A. Stuart u. H. Volkmann, Ann. d. Phys. **18**, 121, 1933.

Zum Tellurbogenspektrum.

Von **Otto Bartelt** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 2. März 1934.)

Die von J. E. Ruedy gegebene Termordnung des Te I-Spektrums wird geändert. Es werden die meisten der bisher unklassifizierten Te-Linien eingeordnet und das Termschema vervollständigt.

1. Das Bogensprektrum des Tellurs, dessen theoretisch zu erwartende Struktur Tabelle 1 zeigt, ist von den Elementen der Sauerstoffgruppe bisher am wenigsten untersucht und die Terme sind nur sehr unvollständig bekannt. Auf Grund der Absorptionsuntersuchungen an Tellurdampf von Zumstein[1]) legten Mc Lennan, Mc Lay und Mc Leod[2]) die tiefsten Terme des Te I-Spektrums: $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{012}$, ${}^1D_2$ und $6\,s\,({}^4S)\,{}^5S_2$, ${}^3S_1$ fest. Außerdem fanden sie weitere Terme, die mit den Grundtermen kombinieren, deren Zuordnung ihnen allerdings nicht möglich war. Diese Terme konnten jetzt eindeutig zugeordnet werden. Sie sind nur in den einzelnen Tabellen und nicht im Text aufgeführt.

In einer weiteren Arbeit konnten Mc Lennan und Crawford[3]) noch den tiefen Term ${}^1S_0$ durch einen der grünen Nordlichtlinie entsprechenden Übergang zu 49468 cm^{-1} festlegen.

Durch die Beobachtung von Serien bei der Untersuchung des Te I-Spektrums im Roten und sichtbaren Spektralgebiet konnte Ruedy[4]) die Terme absolut normieren und zahlreiche der theoretisch zu erwartenden Terme des $({}^4S)$-Systems auffinden.

2. Viele, der von Mc Lennan, Mc Lay und Mc Leod[2]) im Ultravioletten und der von Ruedy[4]) im Ultraroten gefundenen Linien sind bisher noch nicht eingeordnet. Durch das Auffinden einer Kombination zwischen zwei bekannten Termen wird eine Umdeutung der von Ruedy beobachteten Linien nötig. Dadurch ist es möglich, die meisten der beobachteten Linien zu klassifizieren.

3. Die von Ruedy als Grenze einer Serie gefundenen Terme 16992, 16854 und 16821 cm^{-1}, die er als $6\,p\,({}^4S)\,{}^3P$ deutet, kombinieren, wie Tabelle 2 zeigt, mit dem Grundterm $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{012}$. Die inneren Quantenzahlen dieser Terme sind bei Ruedy noch unbestimmt, da die Kombinations-

---

[1]) R. V. Zumstein, Phys. Rev. **27**, 562, 1926. — [2]) J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay, J. H. Mc Leod, Phil. Mag. **4**, 486, 1927. — [3]) J. C. Mc Lennan u. M. F. Crawford, Nature **124**, 874, 1929. — [4]) J. E. Ruedy, Phys. Rev. **14**, 588, 1932.

Tabelle 1. Theoretische Struktur des TeI-Spektrums.

	$3p$	^3P	^1D	^1S
	Grenze	$5s^2\,5p^3 : {}^4S$	$5s^2\,5p^3 : {}^2D$	$5s^2\,5p^3 : {}^2P$
$5s^2\,5p^3$	ns	$^5S, {}^3S$	$^3D, {}^1D$	$^3P, {}^1P$
	np	$^5P, {}^3P$	$^3F, {}^3D, {}^3P$ $^1F, {}^1D, {}^1P$	$^3D, {}^3P, {}^3S$ $^3D, {}^1P, {}^1S$
	nd	$^5D, {}^5D$	$^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S$ $^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S$	$^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S$ $^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S$
	nf	$^5F, {}^3F$	$^3H, {}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S$ $^1H, {}^1G, {}^1F, {}^1F, {}^1P, {}^1S$	$^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S$ $^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S$

Tabelle 2.

			$5d\,(^4S)$			
			$^5D_0$ ...	$^5D_1$ 16821	$^5D_2$ 16854 [1]	$^5D_3$ 16992	$^5D_4$ ...
$5s^2\,5p^4\,{}^3P_{012} - 5d\,(^4S)\,{}^5D_{01234}$							
$5s^2\,5p^4$	$^3P_2$ 72667	λ beob.		(4) 1790,1	(2) 1791,8	(6) 1796,3
		ν „		55844	55810	55670
		Term		16823	16857	16997
	$^3P_1$ 67916	λ beob.	?	(4) 1957,1	(3) 1957,5	
		ν „	?	51078	51068	
		Term	?	16838	16848	
	$^3P_0$ 67960	λ beob.		(2) 1954,5		
		ν „		51146		
		Term		16814		
$5d\,(^4S)\,{}^5D_{01234} - 8p\,(^4S)\,{}^3P_{012}$							
$8p\,(^4S)$	$^3P_2$ 5366	λ beob.		?	(20) 8700,6	(5) 8599,5
		ν „		?	11490,3	11625,3
		Term		?	5364	5367
	$^3P_1$ 4741	λ beob.	?	(10) 8276,6	(10) 8251,5	
		ν „	?	12078,9	12115,6	
		Term	?	4742	4739	
	$^3P_0$ 4762	λ beob.		(10) 8291,1		
		ν „		12059.2		
		Term		4762		

Tabelle 3. $6s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 6p\,(^4S)\,{}^3P_{012}$.

			$6p\,(^4S)$				
			16164 $^3P_1$	169	15995 $^3P_2$	23	15972 $^3P_0$
$6s\,(^4S)$	$^3S_1$ 26014	λ beob.	(8) 10149,2		(10) 9977,6		(14) 9955,5
		ν „	9850,4		10019,7		10042,0
		Term	16164		15995		15972

[1]) J. C. Mc Lennan: Term c.

Tabelle 4.

$6p\,(^4S)\,^3P_{012} - 7d\,(^4S)\,^3D_{123}$.

			15995 $^3P_2$	16164 $^3P_1$	15972 $^3P_0$
$^3D_1$	4200	λ beob.	[(7) 8469,8 [1]]	(15) 8355,8	(8) 8492,2
		ν „	11803,4	11964,2	11772,3
		Term	4192	4200	4200
$^3D_2$	4410	λ beob.	(7 d r) 8632,1	(8) 8500,8	
		ν „	11581,4	11760,4	
		Term	4414	4404	
$^3D_3$	4891	λ beob.	(20) 9003,7		
		ν „	11103,6		
		Term	4891		

Tabelle 5.

$5s^2\,5p^4\,^3P_{012}\,^1D_2 - 5d\,(^4S)\,^3D_{123}$.

			72667 $^3P_2$	67960 $^3P_0$	67916 $^3P_1$	62108 $^1D_2$	49468 $^1S_0$
$5d\,(^4S)\,^3D_1$	17982 [3]		(4) 1828,9	(6) 2000,2	(8) 2002,0	(10) 2265,52	3175,3 [2]
			54678	49979	49934	44126,3	31485,5
			17989	17982	17981	17982	17982
$5d\,(^4S)\,^3D_2$	17790 [4]		(10) 1822,4		(7) 1994,2	(10) 2255,49	
			54873		50130	44322,5	
			17794		17786	17886	
$5d\,(^4S)\,^3D_3$	16978		(6) 1795,7			?	
			55689			?	
			16978			?	

Tabelle 6.

$6p\,(^4S)\,^5P_{123} - 6d\,(^4S)\,^5D_{01234}$.

		7646 $^5D_0$	7447 $^5D_1$	7090 $^5D_2$	6837 $^5D_3$	6809 $^5D_4$
$^5P_3$	18130			(8) 9042,2 [1]	(15) 8850,3	(15) 8830,4
				11056,3	11296,0	11321,4
					6834	6809
$^5P_2$	18466		(6) 9071,3	(6) 8789,1	(5) 8599,5	
			11020,7	11374,6	11625,3	
			7445	7091	6841	
$^5P_1$	18505	(5) 9206,3	(8) 9042,2 [1]	(50) 8757,8		
		10859,1	11056,3	11415,3		
		7646	7449	7090		

[1]) Die Deutung dieser Linie ist fraglich. — [2]) Diese Wellenlänge ist den Messungen von Exner u. Haschek (Kayser-Konen, Handb. d. Spektroskopie, Bd. VI) entnommen. — [3]) J. C. McLennan: Term *a*. — [4]) J. C. McLennan: Term *b*.

Tabelle 7.

$5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{0\,1\,2} - 7\,s\,({}^4S)\,{}^3S_1$.

		$5\,s^2\,5\,p^4$		
		67 916 $^3P_0$	67 960 $^3P_1$	72 667 $^3P_2$
$7\,s\,{}^3S_1$ 11 580	λ beob.	(5) 1 775,0	(3) 1 773,8	
	ν „	56 338	56 376	
	Term	11 578	11 584	

Tabelle 8.

$5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{0\,1\,2}\,{}^1D_2 - 6\,s\,({}^2D)\,{}^3D_{1\,2\,3}\,{}^1D_2$.

		$5\,s^2\,5\,p^4$			
		$^3P_2$ 72667	$^3P_1$ 67916	$^3P_0$ 67960	$^1D_2$ 62108
$^3D_1$ 13 923	λ beob.		(6) 1 851,5	(6) 1 850,0	
	ν „		53 993	54 037	
	Term		13 923	13 923	
$^3D_2$ 14 071 [1]	λ beob.	(3) 1 706,7	(8) 1 856,6		(12) 2 081,03
	ν „	58 593	53 845		48 037,8
	Term	14 074	14 071		14 071
$^3D_3$ 13 835 [2]	λ beob.	(5) 1 700,0			(8) 2 070,9
	ν „	58 824			48 273
	Term	13 843			13 835
$^1D_2$ 15 551 [3]	λ beob.	(6) 1 751,0	(3) 1 909,1		(9) 2 147,19
	ν „	57 110	52 363		46 557,8
	Term	15 557	15 553		15 551

Tabelle 9.

1. $6\,p\,({}^4S)\,{}^5P_{1\,2\,3} - 6\,s\,({}^2P)\,{}^3P_{0\,1\,2}$.

		$6\,s\,({}^2P)$		
		$^3P_0$ 8346	$^3P_1$ 8370	$^3P_2$ 8248
18 505 $^5P_1$	λ beob.	(7) 9 840,5	(10) 9 867,0	
	ν „	10 159,2	10 132,0	
	Term	8 346	8 373	
18 466 $^5P_2$	λ beob.		(7) 9 900,9	(8) 9 783,6
	ν „		10 097,3	10 218,5
	Term		8 369	8 248
18 130 $^5P_3$	λ beob.			(8) 10 117,2
	ν „			9 881,5
	Term			8 248

[1]) Mc Lennan: Term *e*. — [2]) Mc Lennan: Term *f*. — [3]) Mc Lennan: Term *d*.

2. $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^1D_2, {}^1S_0 - 6\,s\,({}^2P)\,{}^3P_{0\,1\,2}$.

		$6s\,({}^2P)$		
		$^3P_0$ 8346	$^3P_1$ 8370	$^3P_2$ 8248
49 468 $^1S_0$	λ beob.		(3) 2 431,71	
	ν „		41 110,7	
	Term		8 357	
62 108 $^1D_2$	λ beob.		(6) 1 859,9	(8) 1 856,6
	ν „		53 751	53 845
	Term		8 357	8 263

3. $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^1D_2, {}^1S_0 - 6\,s\,({}^2P)\,{}^1P_1$.

		49 468 $^1S_0$	62 108 $^1D_2$
$6s\,({}^2P)\,{}^1P_1$ 8172	λ beob.	(3) 2 420,10	(6) 1 853,1
	ν „	41 308	53 943
	Term	8 160	8 165

Tabelle 10.

$5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{0\,1\,2}, {}^1D_2 - 9367;\ 15825$.

		$^3P_2$ 72 667	$^3P_1$ 67 916	$^3P_0$ 67 960	$^1D_2$ 62 108
9 367 (1)	beob.		(5) 1 708,0	(3) 1 706,7	(4) 1 895,5
	„		58 548	58 593	52 738
	Term		9 368	9 367	9 370
15 825 (3)	beob.	(5) 1 759,4			(8) 2 159,79
	„	56 838			46 286,2
	Term	15 829			15 822

Tabelle 11.

Nicht eingeordnete Linien.

285	(3) 58 099	2030	(3) 60 129	279	(2) 53 906	2356
	(3) 58 384	2024	(5) 60 408		(3) 56 262	
					(3) 60 790	4528
604	(3) 54 176	3607	(2) 57 783	601		
	(6) 54 780	3604	(3) 58 384			
825	(3) 55 605	3619	(5) 59 224	840		

Tabelle 12. Wellenlängen nach Ruedy.

Int.	λ (Luft)	ν (vac.)	Klassifikation
1	11084,5	9019,2	R
1	10914,0	9160,0	R
0	10877,8	9190,5	R
8	10149,2	9850,4	$6s\ (^4S)\ ^3S_1 - 6p\ (^4S)\ ^3P_1$ (R)
8	10117,2	9881,5	$6p\ (^4S)\ ^5P_3 - 6s\ (^2P)\ ^3P_2$ (R)
3 0	10089,0	9909,1	$6s\ (^4S)\ ^5S_2 - 6p\ (^4S)\ ^5P_1$ R
4 0	10049,3	9948,1	$6s\ (^4S)\ ^5S_2 - 6p\ (^4S)\ ^5P_2$ R
1 5	9977,6	10019,7	$6s\ (^4S)\ ^3S_1 - 6p\ (^4S)\ ^3P_2$ (R)
1 4	9955,5	10042,2	$6s\ (^4S)\ ^3S_1 - 6p\ (^4S)\ ^3P_0$
7	9900,9	10097,3	$6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 6s\ (^2P)\ ^3P_1$
1 0	9867,0	10132,0	$6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 6s\ (^2P)\ ^3P_1$
7 dr	9840,5	10159,2	$6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 6s\ (^2P)\ ^3P_0$
8	9783,6	10218,5	$6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 6s\ (^2P)\ ^3P_2$
5 0	9721,2	10284,0	$6s\ (^4S)\ ^5S_2 - 6p\ (^4S)\ ^5P_3$ R
5 dr	9206,3	10859,1	$6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 6d\ (^4S)\ ^5D_0$
6	9071,3	11020,7	$6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 6d\ (^4S)\ ^5D_1$
8	9042,2	11056,3	$6p\ (^4S)\ ^5P^3 - 6d\ (^4S)\ ^5D_2$ $6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 6d\ (^4S)\ ^5D_1$
3 0	9003,7	11103,6	$6p\ (^4S)\ ^3P_2 - 7d\ (^4S)\ ^3D_3$
1 5	8850,3	11296,0	$6p\ (^4S)\ ^5P_3 - 6d\ (^4S)\ ^5D_3$
1 5	8830,4	11321,4	$6p\ (^4S)\ ^5P_3 - 6d\ (^4S)\ ^5D_4$
6	8789,1	11374,6	$6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 6d\ (^4S)\ ^5D_2$
8	8771,2	11397,8	$6p\ (^4S)\ ^5P_3 - 8s\ (^4S)\ ^5S_2$ R
5 0	8757,8	11415,3	$6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 6d\ (^4S)\ ^5D_2$
2 0	8700,6	11490,3	$5d\ (^4S)\ ^5D_2 - 8p\ (^4S)\ ^3P_2$
7 dr	8632,1	11581,4	$6p\ (^4S)\ ^3P_2 - 7d\ (^4S)\ ^3D_2$
5	8599,5	11625,3	$5d\ (^4S)\ ^5D_3 - 8p\ (^4S)\ ^3P_2$ $6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 6d\ (^4S)\ ^5D_3$
1 2	8521,4	11732,0	$6p\ (^4S)\ ^5P_1 - 8s\ (^4S)\ ^5S_2$ R
8	8500,8	11760,4	$6p\ (^4S)\ ^3P_1 - 7d\ (^4S)\ ^3D_2$
8	8492,2	11772,3	$6p\ (^4S)\ ^3P_0 - 7d\ (^4S)\ ^3D_1$ $6p\ (^4S)\ ^5P_2 - 8s\ (^4S)\ ^5S_2$ R
7	8469,8	11803,4	$6p\ (^4S)\ ^3P_2 - 7d\ (^4S)\ ^3D_1$
1 5	8355,8	11964,2	$6p\ (^4S)\ ^3P_1 - 7d\ (^4S)\ ^3D_1$
1 0	8291,1	12059,2	$5d\ (^4S)\ ^5D_1 - 8p\ (^4S)\ ^3P_0$
1 0	8276,6	12078,9	$5d\ (^4S)\ ^5D_1 - 8p\ (^4S)\ ^3P_1$
1 0	8251,5	12115,6	$5d\ (^4S)\ ^5D_2 - 8p\ (^4S)\ ^3P_1$
1 0 dv	8082,5	12369,0	$5d\ (^4S)\ ^5D_1 - 6f\ (^4S)\ ^5F$ (R)
3 0 dv	8061,4	12401,4	$5d\ (^4S)\ ^5D_2 - 6f\ (^4S)\ ^5F$ (R)
2 0	7972,9	12539,0	$5d\ (^4S)\ ^5D_2 - 6f\ (^4S)\ ^5F$ (R)
5	7819,5	12784,9	
1 5	7759,1	12884,6	
6	7754,4	12892,4	
6	7575,7	13196,4	$6p\ (^4S)\ ^5P_{123} -$
1 0	7556,8	13229,4	$7d\ (^4S)\ ^5D_{01234}$ R
6 d	7552,8	13236,4	
5	7531,5	13273,9	

Wellenlängen nach Mc Lennan.

Int.	λ (I. Å.)	ν (vac.)	Klassifikation
3	3175,15	31485,5	$5s^2\,5p^4\,{}^1S_0 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_1$
1	2858,28	34975,8	
6	2769,65	36095,0	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^4S)\,{}^3S_1$ Mc L.
6	2530,73	39502,4	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 6s\,({}^4S)\,{}^5S_2$ Mc L.
3	2431,71	41110,7	$5s^2\,5p^4\,{}^1S_0 - 6s\,({}^2P)\,{}^3P_1$
3	2420,10	41308,0	$5s^2\,5p^4\,{}^1S_0 - 6s\,({}^2P)\,{}^1P_1$
1 7	2385,76	41902,6	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 6s\,({}^4S)\,{}^3S_1$ Mc L.
1 5	2383,24	41946,9	$5s^2\,5p\,{}^3P_0 - 6s\,({}^4S)\,{}^3S_1$ Mc L.
1 0	2265,52	44126,3	$5s^2\,5p\,{}^1D_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_1$ Mc L.
1 2	2259,02	44253,2	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 6s\,({}^4S)\,{}^5S_2$ Mc L.
1 0	2255,49	44322,5	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_2$ Mc L.
9	2208,74	45260,5	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_2$ Mc L.
8	2159,79	46286,2	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 -$ 15822 (3)
9	2147,19	46557,8	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2D)\,{}^1D_2$ Mc L.
2 0 *R*	2142,75	46654,2	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 6s\,({}^4S)\,{}^3S_1$ Mc L.
1 2	2081,03	48037,8	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_2$ Mc L.
8	2070,9	48273	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_3$ Mc L.
8	2002,0	49934	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_1$ Mc L.
6	2000,2	49979	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_0 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_1$ Mc L.
7	1994,2	50130	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_2$ Mc L.
3	1957,5	51068	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_2$ Mc L.
4	1957,1	51078	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_1$
2	1954,5	51146	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_0 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_1$
3	1909,1	52363	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 6s\,({}^2D)\,{}^1D_2$ Mc L.
4	1895,5	52738	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 -$ 9367 (1)
6	1859,9	53751	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2P)\,{}^3P_1$
8	1856,6	53845	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_2$ Mc L. $5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2P)\,{}^3P_2$
2	1854,3	53906	
6	1853,1	53943	$5s^2\,5p^4\,{}^1D_2 - 6s\,({}^2P)\,{}^1P_1$
6	1851,5	53993	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
6	1850,0	54037	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_0 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
	(I. vac.)		
3	1844,0	54176	
4	1828,9	54678	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_1$ Mc L.
6	1825,5	54780	
1 0	1822,4	54873	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_2$ Mc L.
3	1798,4	55605	
6	1796,3	55670	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_2$
6	1795,7	55689	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^3D_3$
2	1791,8	55810	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_2$ Mc L.
4	1790,1	55844	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 5d\,({}^4S)\,{}^5D_1$
3	1777,4	56262	
5	1775,0	56338	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_0 - 7s\,({}^4S)\,{}^3S_1$
3	1773,8	56376	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_1 - 7s\,({}^4S)\,{}^3S_1$
5	1759,4	56838	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 -$ 15825 (3)
6	1751,0	57110	$5s^2\,5p^4\,{}^3P_2 - 6s\,({}^4S)\,{}^1D_2$ Mc L.

Int.	λ (I. vac.)	ν (vac.)	Klassifikation
3	1733,0	57703	$5s^2 5p^4\,{}^1D_2 - 6p\,({}^2P)\ldots$
2	1730,6	57783	
3	1721,2	58099	
3	1712,8	58384	
5	1708,0	58548	$5s^2 5p^4\,{}^3P_1 - 9367\,(1)$
3	1706,7	58593	$5s^2 5p^4\,{}^3P_0 - 9367\,(1)$ $5s^2 5p^4\,{}^3P_2 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_2$ Mc L.
6	1700,0	58824	$5s^2 5p^4\,{}^3P_2 - 6s\,({}^2D)\,{}^3D_3$ Mc L.
5	1688,5	59224	
3	1663,1	60129	
5	1655,4	60408	
3	1645,0	60790	

terme nicht aufgespalten sind und keine vollständigen Multiplette beobachtet werden. Durch das gefundene Multiplett werden die inneren Quantenzahlen dieser Terme zu 1, 2, 3 bestimmt. In Analogie mit den Spektren von Schwefel und Selen erwartet man die Terme $5d\,({}^4S)\,{}^5D_{01234}$ und ${}^3D_{123}$ in der Größe von 17000 cm^{-1}. Die von Ruedy gefundenen Grenzterme sind (vgl. Ziff. 5) zu deuten als $5d\,({}^4S)\,{}^5D_{123}$, die Terme ${}^5D_0$ und ${}^5D_4$ bleiben unbestimmt.

Die von Ruedy gefundene Serie ist die Bergmann-Serie des Tellurs $5d\,({}^4S)\,{}^5D_{01234} - nf\,({}^4S)\,{}^5F_{12345}$. Durch die Interkombination $5d\,({}^4S)\,{}^5D_{01234} - 8p\,({}^4S)\,{}^3P_{012}$ dieses Terms (Tabelle 2) wird noch der Term $8p\,({}^4S)\,{}^3P_{012}$ festgelegt. Die Kombination ${}^5D_0 - {}^3P_1$ fehlt in beiden Multipletten. Dies ist zwar sehr unbefriedigend, doch läßt sich aus den Wellenlängen kein anderes Multiplett zusammenstellen.

4. Die Kombination $6s\,({}^4S)\,{}^3S_1 - 6p\,({}^4S)\,{}^3P_{012}$ (Tabelle 3) ergibt den Term $6p\,({}^4S)\,{}^3P_{012}$, der durch das vollständige Multiplett der Tabelle 4 zur Festlegung des Terms $7d\,({}^4S)\,{}^3D_{123}$ dient. Weitere Kombinationen $6p\,({}^4S)\,{}^3P_{012} - nd\,({}^4S)\,{}^3D_{123}$ sind in dem von Ruedy veröffentlichten Wellenlängenmaterial nicht zu finden. Da Ruedy aber nur die stärksten gefundenen Linien angibt, spricht das Fehlen dieser Serie nicht gegen die angegebene Zuordnung.

5. Den Term $5d\,({}^4S)\,{}^3D_{123}$ findet man durch das ultraviolette Multiplett der Tabelle 5. Da dieser Term auch mit den Grundtermen ${}^1D_2$ und ${}^1S_0$ kombiniert, ist er als ${}^3D_{123}$ zu deuten. Wir haben also beim Tellur denselben Fall wie bei Schwefel — bei Selen ist nur der Term $4d\,({}^4S)\,{}^3D_{123}$ bekannt —, daß der Term $5d\,({}^4S)\,{}^3D_{123}$ tiefer liegt als der Term $5d\,({}^4S)\,{}^5D_{01234}$.

Tabelle 13. Termtabelle des Te I-Spektrums.

$5s^2 5p^3 5p$	$^3P_2$: 72 667 $^3P_0$: 67 960 $^3P_1$: 67 916	$^1D_2$: 62 108	$^1S_0$: 49 468
	Grenze: $5s^2\ 5p^3 : {}^4S$	Grenze: $5s^2\ 5p^3 : {}^2D$	Grenze: $5s^2\ 5p^3 : {}^2P$
$5d$	$^5D_0$: — $^5D_1$: 16 821 $^5D_2$: 16 854 $^5D_3$: 16 992 $^5D_4$: — $^3D_1$: 17 982 $^3D_2$: 17 790 $^3D_3$: 16 978	$^3(S\ P\ D\ F\ G)$ $^1(S\ P\ D\ F\ G)$	$^3(F\ D\ P\ S)$ $^1(F\ D\ P\ S)$
$6s$	$^5S_2$: 28 414 $^3S_1$: 26 014	$^3D_3$: 14 071 $^3D_2$: 13 923 $^3D_1$: 13 835 $^7D_2$: 15 551	$^3P_1$: 8370 $^3P_0$: 8346 $^3P_2$: 8248 $^1P_1$: 8172
$6p$	$^5P_1$: 18 505 $^5P_2$: 18 466 $^5P_3$: 18 130 $^3P_2$: 16 164 $^3P_0$: 15 995 $^3P_1$: 15 972	$8s$	$^5S_2$: 6734 $^3S_1$: —
$6d$	$^5D_0$: 7646 $^5D_1$: 7447 $^5D_2$: 7090 $^5D_3$: 6837 $^5D_4$: 6809 $^3D_{123}$ —	$8p$	$^5P_{123}$: — $^3P_2$: 5366 $^3P_0$: 4762 $^3P_1$: 4741
$6f$	$^5F_{12345}$: 6972 $^3F_{234}$: —	$8d$	$^5D_{01234}$: 3522 $^3D_{123}$: —
$7s$	$^5S_2$: — $^3S_1$: 11 580	$8f$	$^5F_{12345}$: 3090 $^3F_{234}$: —
$7p$	$^5P_1$: 9110 $^5P_2$: 8997 $^5P_3$: 8746 ^3P: 8745 ^3P: 8685 ^3P: 8578	$9s$	$^5S_2$: 4303 $^3S_1$: —
$7d$	^5D: 5230 ^5D: 5276 $^3D_3$: 4891 $^3D_2$: 4410 $^3D_1$: 4200	$9d$	$^5D_{01234}$: 2530 $^3D_{123}$: —
$7f$	$^5F_{12345}$: 4453 F_{234}:	$9f$	$^5F_{12345}$: 2269 $^3F_{234}$: —
		$10s$	$^5S_2$: 2997 $^3S_1$: —
		$10d$	$^5D_{01234}$: 1900 $^3D_{123}$: —
		$10f$	$^5F_{12345}$: 1737 $^3F_{234}$: —
		$11s$	$^5S_2$: 2205 $^3S_1$: —
		$11d$	$^5D_{01234}$: 1483 $^3D_{123}$: —
		$11f$	$^5F_{12345}$: 1370 $^3F_{234}$: —

6. Das in Tabelle 6 wiedergegebene vollständige Multiplett bestimmt den Term $6\,d\,(^4S)\,{}^5D_{01234}$.

7. Die von Mc Lennan und Mitarbeitern gefundenen Linien 1775,0 und 1773,8 legen den Term $7\,s\,(^4S)\,{}^3S_1$ fest. Diese Zuordnung läßt sich auf Grund der effektiven Quantenzahlen treffen. Die fehlende Kombinationslinie $5\,p\,(^4S)\,{}^3P_2 - 7\,s\,(^4S)\,{}^3S_1$ liegt außerhalb des beobachteten Wellenlängenbereichs.

8. Das von Ruedy beobachtete Multiplett bei 1,1 μ stellt sich in der neuen Klassifikation als $6\,s\,(^4S)\,{}^3S_1 - 5\,d\,(^4S)\,{}^3D_{123}$ dar. Ob diese Zuordnung zutrifft, ist zweifelhaft, doch kann eine endgültige Entscheidung erst bei genaueren und weiter ins Ultrarot reichenden Messungen gegeben werden.

9. Außer den Termen im (^4S)-System, die durch die im vorgehenden beschriebene Zuordnung bis auf die hohen Terme nunmehr ziemlich vollständig bekannt sind, ergeben sich aus den noch uneingeordneten ultravioletten und ultraroten Linien auch Terme in den Systemen ^2D und ^2P.

Durch Kombination mit den Grundtermen $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^3P_{012}$ $5\,s^2\,5\,p^4\,{}^1D_2$ werden die Terme $6\,s\,(^2D)\,{}^3D_{123}$ und $^1D_2$ festgelegt (Tabelle 8). Die Terme $6\,s\,(^2P)\,{}^3P_{012}$, $^1P_1$ werden durch die in Tabelle 9 angegebenen Kombinationen ermittelt.

10. In der Tabelle 10 sind schließlich noch zwei Terme angegeben, deren genaue Zuordnung erst bei vollständigeren Messungen des Tellurbogenspektrums möglich sein wird. Ebenso wird die Einordnung der noch unklassifizierten Linien, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind und bei denen Gesetzmäßigkeiten vorliegen, erst bei weiter ins Ultraviolette reichenden Messungen gelingen.

11. Tabelle 12 enthält die von Mc Lennan, Mc Lay und Mc Leod und von Ruedy gemessenen Linien mit der Klassifikation, und Tabelle 13 gibt eine Zusammenstellung der bekannten Terme des Te I-Spektrums. Die noch nicht gefundenen Terme sind zur Vervollständigung mit den Symbolen angeführt.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, Januar 1934.

Über die Geschwindigkeitsverteilung diffundierender Elektronen.

Von **F. Blank** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1934.)

Es wird die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen bei der Wanderung durch ein Gas (Helium) im homogenen elektrischen Felde gemessen. Die gewonnene Verteilungskurve wird mit den bisher vorliegenden berechneten Verteilungen verglichen.

1. Einleitung. Die bei der stationären Wanderung langsamer Elektronen im homogenen elektrischen Felde herrschende Geschwindigkeitsverteilung ist schon mehrfach der Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen. Insbesondere haben Druyvesteyn[1]) und Didlaukis[2]) unter der Voraussetzung nur elastischer Stöße und geschwindigkeitsunabhängiger freier Weglänge Verteilungen angegeben, die in ihrem Verlauf der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung ähnlich sind. Eine erneute Berechnung der Energieverteilung durch Didlaukis[3]) ergab jedoch eine wesentlich schmalere Form der Verteilungskurve. Ja, es könnten danach die Elektronen praktisch als geschwindigkeitshomogen angesehen werden. Dieses Ergebnis ist nicht unbestritten geblieben: Townsend[4]) verweist auf einige Experimente, deren Ergebnis mit einer solchen Energieverteilung unvereinbar sein soll.

2. Die Versuchsmethode. Die vorliegende experimentelle Untersuchung sollte hier Klarheit schaffen. Eine direkte Messung der Geschwindigkeiten der Elektronen, die unter dem Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes durch ein Gas diffundieren, ließ sich am besten mittels eines Magnetfeldes durchführen. Die Elektronen traten, wie aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich, nachdem sie in dem gasgefüllten Diffusionsraum D zahlreiche Zusammenstöße erlitten hatten, durch die enge, kanalförmige Blende B_1 in den hochevakuierten Raum M, in welchem ein homogenes Magnetfeld eine Zerlegung der Geschwindigkeiten bewirkte. Von den aus der Blende B_1 nach allen Richtungen gleichmäßig austretenden Elektronen wurden nach der magnetischen Ablenkung in M nur solche eines kleinen Winkelbereichs durch die Blenden B_2 und B_3 ausgesondert und gelangten über einen Auffangkäfig in einem Fadenelektrometer zur Messung. Die Stromstärken

---

[1]) M. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930. — [2]) M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **74**, 624, 1932. — [3]) M. Didlaukis, ebenda **82**, 709, 1933. — [4]) J. S. Townsend, Phil. Mag. **16**, 729, 1933.

(aus der Aufladezeit) in ihrer Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke geben dann direkt die Geschwindigkeitsverteilung, so lange der aus B_1 austretende Elektronenstrom konstant ist. Da aus Intensitätsgründen die Blende B_1 nicht kleiner als 1 mm² gemacht werden konnte, mußte der Gasdruck im Diffusionsraum unter $^1/_2$ mm Quecksilbersäule gehalten werden, damit die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Raum M groß gegen den von ihnen dort zurückgelegten Weg bis zum Auffangkäfig blieb. Um den stationären Zustand, der erst nach hinreichend vielen Zusammenstößen eintritt, zu erreichen, wurde die Diffusionsstrecke vom Glühdraht G bis zur Blende B_1 zu 15 cm gewählt. Durch geeignete Anordnung von 7 mit

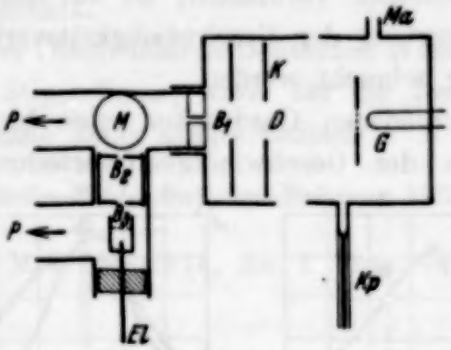


Fig. 1.

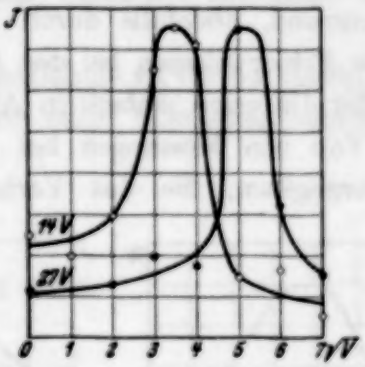


Fig. 2.

konzentrischen Bohrungen versehenen Kupferplatten K, die auf das gewünschte Potential gebracht wurden, war ein homogenes elektrisches Feld im Diffusionsraum gewährleistet. Das Gas (spektralreines Helium) strömte aus einem großen Vorratsgefäß (20 Liter), in welchem der Druck konstant gehalten wurde, durch die Kapillare Kp nach D.

3. Der stationäre Zustand. Aus der Gleichsetzung des mittleren Energieverlustes je Zusammenstoß $\frac{2m}{M}E$ (m, M Masse der Stoßpartner, E Energie) und des mittleren Energiegewinns zwischen zwei Zusammenstößen $\frac{F^2e^2\bar{\lambda}^2}{2E}$ (F Feldstärke, e Elementarladung, $\bar{\lambda}$ mittlere freie Weglänge der Elektronen) folgt die stationäre mittlere kinetische Energie der Elektronen zu

$$\bar{E}_0 = \frac{Fe\bar{\lambda}}{2\sqrt{\frac{m}{M}}}.$$

Die ihr entsprechende Elektronengeschwindigkeit ist in den folgenden Diagrammen mit v_0 bezeichnet. Der Grad der Annäherung an den stationären

Diffusionszustand in B_1 ist nach Townsend[1]) in der Form des Verhältnisses der tatsächlich vorhandenen mittleren Geschwindigkeit v zu diesem v_0 bei den Kurven vermerkt.

4. Die Versuchsergebnisse. Als Blindversuch wurde die Geschwindigkeitsverteilung bei vollkommen evakuierter Apparatur gemessen. Fig. 2, eine Darstellung der Messungen bei 14 und 27 Volt Gesamtspannung (Abszisse: Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$, Ordinate: Intensität), zeigt, daß dabei die Reflexion der Elektronen an den Apparatteilen, sowie die natürliche Geschwindigkeitsverteilung der Emissionsquelle eine beträchtliche Halbwertsbreite der Verteilung bewirken. Auch ein kontinuierlicher Untergrund, ebenfalls durch Reflexionen verursacht, ist zu bemerken. Beide Fehler können bei der Auswertung der Geschwindigkeitsverteilung bei der Diffusion einfach in Abzug gebracht werden.

Von den Messungen bei verschiedenen Gasdrucken seien hier drei wiedergegeben, die das Verhalten der Geschwindigkeitsverteilung bei

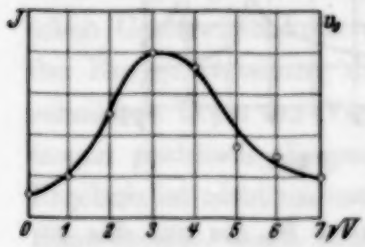


Fig. 3. Helium 0,015 mm Hg; $y = 0{,}2$; $\frac{v}{v_0} = 0{,}4$.

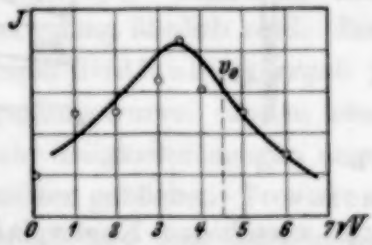


Fig. 4. Helium 0,03 mm Hg; $y = 0{,}5$; $\frac{v}{v_0} = 0{,}7$.

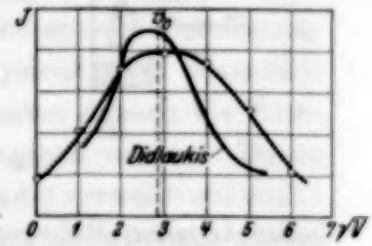


Fig. 5. Helium 0,12 mm Hg; $y = 1{,}7$; $\frac{v}{v_0} = 0{,}9$.

fortschreitender Annäherung an den stationären Zustand zeigen. Die Fig. 3, 4 und 5 enthalten die Verteilungskurven bei steigenden Heliumdrucken und konstantem Diffusionsweg. Die Geschwindigkeiten sind als Abszisse in $\sqrt{\text{Volt}}$, die Intensitäten als Ordinate in willkürlichem Maße aufgetragen. Schon bei einem $v/v_0 = 0{,}4$ (Fig. 3), also einem Zustand, der von der stationären Diffusion noch sehr weit entfernt ist, hat die Verteilung bei einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 3,5 $\sqrt{\text{Volt}}$ bereits eine Halbwertsbreite von etwa 3 $\sqrt{\text{Volt}}$. Die berechnete stationäre Geschwindigkeit (8 $\sqrt{\text{Volt}}$) liegt noch weit oberhalb der gemessenen mittleren Geschwindigkeit, ja, sie kann in diesem Falle überhaupt nicht erreicht werden, da sie bereits im Gebiet der unelastischen Stöße liegt. Aus Fig. 5 ist schließlich ersichtlich, daß bei Erreichen einer „90%igen" Einstellung

[1]) J. S. Townsend, Phil. Mag. **9**, 1145, 1930.

der stationären Diffusion die Geschwindigkeitsverteilung eine Form angenommen hat, die mit der ersten von Didlaukis[1]) bzw. mit der ähnlichen von Druyvesteyn angegebenen annähernd übereinstimmt, wenn man die oben erwähnten Korrekturen anbringt. Auch die aus der obigen Formel berechnete stationäre Geschwindigkeit v_0 trifft in diesem Falle mit der gefundenen mittleren Geschwindigkeit, die in nächster Nähe der häufigsten liegt, zusammen. Zum Vergleich ist die Didlaukissche Verteilung in die Figur eingetragen.

Herrn Dr. von Hartel, in dessen Laboratorium die vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, danke ich herzlichst für seine Gastfreundschaft.

Der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe sei für die Gewährung eines Stipendiums, sowie für die Leihgabe eines Pumpenaggregats der ergebenste Dank ausgesprochen.

Berlin-Zehlendorf, im Februar 1934.

---

[1]) M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **74**, 624, 1932.

(Mitteilung aus dem Höhenstrahlungslaboratorium des Meteorologisch-Magnetischen Observatoriums Potsdam.)

Untersuchungen an extrem gefilterten Höhenstrahlen.

Von **Werner Kolhörster** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1934.)

Durch Messungen an koinzidierenden Strahlen mit zwei „Ⓒ"-Anordnungen wurden Höhenstrahlen nachgewiesen, die noch mehr als 600 m Wasseräquivalent zu durchsetzen vermögen. Ihr Absorptionskoeffizient nimmt mit wachsender Filterdicke ab und wird bei 500 m Wasseräquivalent und darunter rund zehnmal härter als der der bisher bekannten härtesten Höhenstrahlen Regeners bei 200 m Wasseräquivalent. Ihr Anteil am gesamten am Erdboden gemessenen Höhenstrahlungsgemisch beträgt 1%. Auch bei den hier verwendeten extremen Filterungen zeigen diese Strahlen den linearen „α"- und den „ω"-Effekt, deren Linearität entdeckt wurde. Einige Angaben über die aus beiden Effekten über das Verhalten der Höhenstrahlung zu ziehenden Folgerungen werden gemacht. Periodische tageszeitliche Änderungen in der Intensität dieser Strahlen konnten bisher nicht gefunden werden.

1. Vor kurzem gelang es, durch Verwendung der Koinzidenzfähigkeit der Höhenstrahlen[1]) die Ergebnisse früherer Ionisationskammermessungen[2]) zu bestätigen, daß Höhenstrahlen mehr als 500 m Wasseräquivalent zu durchdringen vermögen[3]). Dabei erwies sich die Methode der koinzidierenden Zählrohre als ganz besonders geeignet für die Untersuchung so äußerst winziger Strahlenmengen. Denn sie gestattet erstens, die Wirkung radioaktiver Störstrahlen aus der Umgebung des Beobachtungsortes ohne die bei den Ionisationskammern absolut notwendige Panzerung auszuschalten. Sie ermöglicht zweitens, durch Zählung der Einzelstöße in jedem Rohr die Zufallskoinzidenzen gleichzeitig während der eigentlichen Messung zu bestimmen, also sicherer als beim Ionisationsverfahren die entsprechende natürliche Zerstreuung, welche nur vorher oder nachher, nie aber gleichzeitig mit der Messung beobachtet wird. Drittens wirkt sich die Richtungsabhängigkeit der Koinzidenzanordnung wie ein idealer Panzer aus, welcher Strahlen aus bestimmbaren Richtungen unabhängig von ihrem Durchdringungsvermögen völlig unterdrückt und keine zusätzlichen Strahlungen erzeugt.

Trifft man die Anordnung so, daß beide Zählrohre horizontal entweder über oder nebeneinander liegen, die Ebene der Zählrohrachsen also vertikal

---

[1]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **16**, 1044, 1928. — [2]) W. Kolhörster, Ber. Preuß. Meteorol. Institut 1931, Nr. 387, S. 34. Berlin 1932. — [3]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1933, S. 689.

bzw. horizontal gerichtet ist, so werden im ersten Fall bei K 90,0 koinzidierende Strahlen aus vertikalen, im zweiten bei K 90,90 aus horizontalen Richtungen gemessen. Im besonderen werden bei der hier benutzten „Ⓒ"-Anordnung (Abstand der beiden Zählrohrachsen $d = 2{,}613 \cdot r$) in der Lage K 90,0 die innerhalb eines Winkels von $\pm 50^0$ zur Vertikalen verlaufenden Strahlen stark bevorzugt, in der Lage K 90,90 dagegen alle Strahlen ausgeschaltet, die weniger als $\pm 40^0$ zur Vertikalen geneigt sind (siehe Fig. 1).

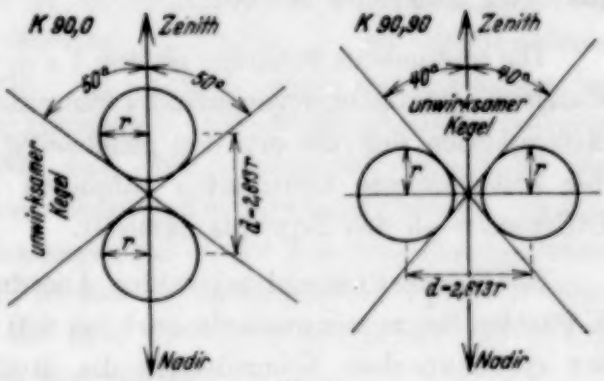


Fig. 1.

Messungen bei Zwischenlagen des Winkels ω, wie sie bereits früher[1]) und auch hier zunächst nur für $K\alpha$, 45 ausgeführt wurden, ergeben dann den „ω"-Effekt, der nach den bisherigen experimentellen Ergebnissen linear in $\sin^2\omega$, also $K\alpha,\omega \simeq L(\sin^2\omega)$, entsprechend dem vertikalen Zählrohreffekt für Einzelstöße[2]) $N(\alpha) \simeq L(\sin^2\alpha)$ bzw. Koinzidenzen [Gesetz der Geraden][1]) $K\alpha,\omega \simeq L(\sin^2\alpha)$ ist. Eine Theorie des „ω"-Effektes wird zur Zeit von Jánossy in Potsdam ausgearbeitet und experimentell geprüft.

Die nach dieser „ω"-Methode im Juli 1933 im Berlepschschacht zu Staßfurt begonnenen Versuche wurden in der Zeit vom 16. Oktober bis 4. November 1933 in der ersten und vierten Hauptsohle weitergeführt und auf die zweite Hauptsohle ausgedehnt. Es konnte mit derselben Koinzidenz-„Ⓒ"-Anordnung wie damals (Zählrohrpaare 26/36 $r_\nu = r_\varrho = 1{,}4$ cm, $l_\nu = l_\varrho = 45{,}0$ cm) und einer zweiten (Zählrohrpaar 21/22, $r_\nu = r_\varrho = 2{,}4$ cm, $l_\nu = l_\varrho = 45{,}0$ cm), beide mit Zweifach-Röhrenverstärker und Registrierung der Einzelstöße jedes Rohres, gleichzeitig gearbeitet werden. Sämtliche bisherigen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hierin bedeuten, wie üblich, $K(\alpha,\omega)$ die Anzahl der systematischen Koinzidenzen beim Neigungswinkel α der gemeinsamen Zählrohrachsen zur Vertikalen und dem Kippwinkel ω, der oben näher angegeben wurde. Die Gesamtzahl der Koinzidenzen für die verschiedenen Lagen ist die Summe der bei den einzelnen Meßsätzen von je 30 Minuten Zeitdauer gezählten. Die Reihenfolge der Meßsätze wurde von Tag zu Tag so gewählt, daß die Meßsätze für eine

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **84**, 629, 1933. — [2]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360; W. Kolhörster, ebenda 1932, S. 39.

bestimmte Lage möglichst gleichmäßig über die Beobachtungszeit (5 bis 22^h MEZ) verteilt sind, die beiden Lagen K 90,0 bzw. K 90,90 jedoch unmittelbar aneinanderschließen. Die Zeitkonstanten beider Anordnungen wurden nach jeder neuen Aufstellung in der ersten, zweiten und vierten Hauptsohle wie früher bei 250 cm Abstand von Mitte zu Mitte der hintereinandergestellten Zählrohre bestimmt.

Die angegebene Streuung ist aus $\sqrt{a+b}$ berechnet, wenn a und b, zwei statistisch unabhängig voneinander schwankende Zahlen, hier die gemessenen Koinzidenzen und die aus den gleichzeitig registrierten Einzelstößen mit der Zeitkonstante bestimmten zufälligen Koinzidenzen bedeuten, deren Differenz $a-b$ das Ergebnis darstellt.

2. Übereinstimmend bei beiden Anordnungen zeigt Tabelle 1, daß für K 90,0 bei 500 m wie nunmehr auch bei 600 m Wasseräquivalent die Anzahl der systematischen Koinzidenzen die dreifache Fehlergrenze mindestens überschreitet. Für K 90,90 dagegen liegt, wie zu erwarten, ihre Zahl innerhalb oder nur wenig über der Fehlergrenze. Da die Versuchsbedingungen für beide Lagen sonst gleich gehalten wurden, ist also auch deswegen der gemessene Effekt reell. Damit wird das frühere für 500 m Wasseräquivalent gefundene Ergebnis bestätigt[1]). Ferner ist jetzt auch nach 600 m Wasserfilterung das Vorhandensein koinzidierender Strahlen aus vertikalen Richtungen sicher nachgewiesen.

Bei 1000 m Wasseräquivalent in der vierten Hauptsohle haben diesmal die 3 Stunden-Messungen mit Anordnung I bzw. II für K 90,0 $(4{,}7 \pm 2{,}8)$ bzw. $(2{,}0 \pm 2{,}8)$/Std. Koinzidenzen erbracht, während im Juli bei gleicher Beobachtungszeit $(0 \pm 2{,}6)$/Std. gezählt wurden. Die Tendenz zu Werten >0 findet sich diesmal übereinstimmend bei beiden Anordnungen, und mit der empfindlicheren wird fast die zweifache Fehlergrenze erreicht. Dagegen überschritt für K 90,90 die Anzahl der gemessenen Koinzidenzen bisher niemals die der zufälligen und war bei beiden Anordnungen stets kleiner als für K 90,0. Jedoch ist der experimentelle Nachweis durch Häufung der Beobachtungen noch zurückgestellt worden, weil eine neue Apparatur, die Doppel-„Ⓒ"-Anordnung hierfür zweckmäßiger erscheint. Über diese (drei Zählrohre jedesmal im „Ⓒ"-Abstand) wird später berichtet werden. Zunächst kann man nur sagen, daß sogar nach 1000 m Wasserfilterung noch Andeutungen für das Auftreten von Höhenstrahlen vorliegen, die eine genauere Untersuchung lohnend erscheinen lassen.

---

[1]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1933, S. 689.

3. Der Lauf der Strahlen erfolgt von oben nach unten. Denn in jedem Falle ist die bei 500 m Wasseräquivalent gemessene Intensität größer als bei 600 m (Differenz 500 bis 600 m, 9,3—6,9 = 2,4 ± 2,9 bzw. 7,5—6,4 = 1,1 ± 2,6 Koinzidenzen in der Stunde). Für den verhältnismäßig geringen Tiefenunterschied zwischen erster und zweiter Hauptsohle (100 m Wasseräquivalent) können bei so harten Strahlen die Differenzen der Intensität die Fehlergrenze ± 2,9 bzw. ± 2,6/Std. in der angewendeten Meßzeit natürlich kaum überschreiten. Jedoch zeigen die Ergebnisse bei noch größerer Tiefe in der vierten Hauptsohle ($10 \cdot 10^4$ cm Wasseräquivalent), daß die Strahlung zwischen 500 und 1000 m Wasseräquivalent bei der bisherigen Meßgenauigkeit unserer Instrumente fast verschwindet. Jedenfalls beträgt das Mittel aller Messungen für K 90,0 aus nunmehr insgesamt 9 Std. Meßzeit (2,2 ± 1,6)/Std., so daß die Intensität bei 1000 m Wasserfilterung sicher kleiner als bei 500 bzw. 600 m (7,5 ± 1,2 bzw. 6,7 ± 1,2) ist, die Strahlung also von oben her einfällt.

4. Die Durchdringungsfähigkeit dieser härtesten Höhenstrahlen wird eindeutig bestimmt durch die hier wie früher schon angegebene Schichtdicke, welche sie zu durchsetzen vermögen. Jede andere Charakterisierung solcher neuen Strahlen, etwa durch den sogenannten Absorptionskoeffizienten, setzt irgendwelche Annahmen voraus, deren Gültigkeit noch kaum zu übersehen ist. So wäre ganz abgesehen von der unzureichenden physikalischen Definition des Absorptionskoeffizienten für das zur Messung gelangende Strahlengemisch (primäre, sekundäre usw. Strahlen) die Kenntnis ihrer Richtungsverteilung und ihres Absorptionsgesetzes erforderlich. Beides wird jedoch erst aus den hier angeführten und weiteren Messungen abzuleiten sein. Die folgenden Bestimmungen dieser mittleren Absorptionskoeffizienten gelten daher zunächst nur für die beiden hier benutzten Anordnungen und die Form der zur Berechnung gewählten Absorptionsgesetze. Ihre numerischen Werte werden unter diesem ausdrücklichen Vorbehalt zum bequemeren Vergleich angeführt.

Die bereits an anderen Orten[1]) angegebene obere Grenze für $(\mu/\varrho)_{H_2O} < 5 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}}$ wurde aus den Juli-Messungen wie folgt abgeleitet:

Nach der Theorie des vertikalen Zählrohreffektes[2]) sollen bei allseitig freier Einstrahlung aus allen Azimuten die mit einem langen Zählrohr ($r : 1 < 1 : 20$) in Normallage ($\alpha = 54^0\,44'$) ebenso wie die mit einer Ionisationskammer aufgenommenen Absorptionskurven bis zu den größten

[1]) W. Kolhörster, Nature **132**, 407, 1933; Phys. ZS. **34**, 809, 1933. — [2]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 360.

Ort, Zeit, Meßdauer	Anordnung	K 0,0		K 0,90		$(K\,0{,}0 + K\,0{,}90) : 2$	
		Gesamt	Stunde	Gesamt	Stunde	Gesamt	Stunde
1. Hauptsohle.							
$H = 5 \cdot 10^4$ cm . . .	I	40±20,5	4,2±2,2	41±20,7	4,3±2,2	40±14,6	4,3±1,5
Oktober 1933, 570 Min.	II	27±19,5	2,8±2,0	21±19,6	2,2±2,1	24±13,8	2,5±1,5
Juli 1933, 480 Min. . .	II						
2. Hauptsohle.							
$H = 6 \cdot 10^4$ cm . . .	I	60±36,2	2,9±1,7	50±36,8	2,4±1,7	55±25,8	2,6±1,2
Oktober 1933, 1260 Min.	II	51±31,5	2,4±1,5	49±31,0	2,3±1,5	50±22,1	2,4±1,0
4. Hauptsohle.							
$H = 10 \cdot 10^4$ cm . .	I	7± 8	2,3±2,7	11± 8,4	3,7±2,8	9± 5,8	3,0±1,9
Oktober 1933, 180 Min.	II	8±10	2,7±3,1	8±10,2	2,7±3,4	8± 7,1	2,7±2,4
Juli 1933, 180 Min. . .	II						

Tiefen nirgendwo um mehr als ± 4% voneinander abweichen, sofern sie für eine mittlere Tiefe zur Deckung gebracht worden sind. Bestimmt man daher aus Koinzidenzmessungen die Stoßzahlen in einem der Zählrohre für die Normallage bei verschiedenen Tiefen, so kann man den Absorptionskoeffizienten aus dem Verhältnis der Stöße mit ausreichender Genauigkeit nach dem $\Phi(\mu H)$-Gesetz ermitteln (μ = Absorptionskoeffizient, H = Wasseräquivalent der durchsetzten Schichtdicke vom Gipfel der Atmosphäre an).

Zur Berechnung der Stoßzahlen in der Normallage aus den bei K 90,0 und K 90,90 gemessenen Koinzidenzzahlen nach den Formeln der „$\mathfrak{G}$"-Anordnung[1]) muß man noch eine plausible Annahme über die spezifische Koinzidenzfähigkeit „$\mathfrak{G}$" machen. Da diese eine Funktion der Energie der Strahlen ist[2]), die mit wachsender Energie dem Grenzwerte 1 zustrebt, so wurde zunächst dieser als obere Grenze gewählt. Damit errechnet sich die Anzahl der im Zählrohr Nr. 36 bei $5 \cdot 10^4$ cm Wasseräquivalent von der Höhenstrahlung herrührenden Stöße für die Normallage zu $N\,(54^0\,44') = 7{,}6$/Std. als untere Grenze. Etwa derselbe Wert läßt sich auch aus direkten Messungen der Stoßzahl beim vertikalen Zahlrohreffekt an gleicher Stelle ableiten. Das mit 8 cm Blei allseitig gepanzerte Zählrohr Nr. 22 ($r = 2{,}4, 1 = 45{,}0$ cm) ergab bei 23stündiger Meßzeit, bezogen auf das engere Rohr Nr. 36, für die Anzahl der Höhenstrahlen bei Normallage $N\,(54^0\,44') = 9{,}5$/Std. Dieser Wert ist eine obere Grenze,

[1]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 830. — [2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Naturwissensch. **29**, 657, 1932; ZS. f. Phys. **86**, 530, 1933.

Tabelle 1.

K 45,0		K 90,0		K 90,45		K 90,90	
Gesamt	Stunde	Gesamt	Stunde	Gesamt	Stunde	Gesamt	Stunde
66 ± 21,0	6,9 ± 2,2	88 ± 21,4	9,3 ± 2,3	55 ± 20,6	5,8 ± 2,2	30 ± 20,3	3,2 ± 2,1
53 ± 20,0	5,6 ± 2,1	71 ± 20,2	7,5 ± 2,1	36 ± 19,5	3,8 ± 2,0	15 ± 19,3	1,6 ± 2,0
		42 ± 14,4	5,3 ± 1,8			3 ± 12,9	0,4 ± 1,6
Gesamtmittel			7,5 ± 1,2				
		144 ± 37,0	6,9 ± 1,8			44 ± 35,8	2,1 ± 1,7
		134 ± 32,0	6,4 ± 1,5			23 ± 30,0	1,1 ± 1,4
Gesamtmittel			6,7 ± 1,2				
		14 ± 8,5	4,7 ± 2,8			0 ± 8	0 ± 2,7
		6 ± 8,5	2,0 ± 2,8			0 ± 8	0 ± 2,7
		0 ± 7,8	0 ± 2,6			0 ± 7,8	0 ± 2,6
Gesamtmittel		20 ± 14,4	2,2 ± 1,6				

weil noch einige Prozente Kaliumstrahlung den Bleipanzer durchsetzten. Im Mittel wäre daher für $5 \cdot 10^4$ cm Wasseräquivalent N (54° 44′) = 8,5/Std. anzunehmen.

In der vierten Hauptsohle bei $10 \cdot 10^4$ cm Wasseräquivalent konnten im Juli innerhalb 3 Stunden Meßzeit keine systematischen Koinzidenzen für K 90,0 und K 90,90 nachgewiesen werden. In beiden „ω"-Hauptlagen K 90,0 und K 90,90 wurde die gleiche Anzahl koinzidierender Strahlen, nämlich 30 in 3 Stunden, gefunden. Hier würden also die Höhenstrahlen höchstens 2,6/Std. Koinzidenzen hervorrufen, mithin ist die Stoßzahl für Normallage N (54° 44′) < 3,5/Std.

Endlich gibt dasselbe Zählrohr am Erdboden in Potsdam bei $H = 10^3$ cm Wasseräquivalent in Normallage etwa 6500/Std. Stöße, von denen nach Regener rund 96% zu weicheren, also nur 260/Std. Stöße zur härteren Komponente gehören. Mit N (54° 44′) = 260/Std. erhält man dann nach dem $\Phi(\mu H)$-Gesetz für die Stufe Boden—500 m $(\mu/\varrho)_{H_2O} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2 g^{-1} als obere Grenze, da die Regenersche härteste Komponente mit enthalten ist. Ohne diese folgt als untere Grenze für die Stufe 500—1000 m $(\mu/\varrho)_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm^2 g^{-1}. Aus den Stoßzahlen wäre also der Absorptionskoeffizient $(\mu/\varrho)_{H_2O} < 5 \cdot 10^{-5}$ cm^2 g^{-1}, wie seinerzeit (l. c.) angeführt.

5. Die Umrechnung auf Stoßzahlen erfolgte, um mit einiger Berechtigung das allseitigen Einfall voraussetzende $\Phi(\mu H)$-Gesetz verwenden zu können. Denn da hierzu die Koinzidenzen bei K 90,0, K 90,45 und K 90,90 dienen, so summiert man, wenn auch nur roh, über das gesamte einfallende

Strahlenbündel, ganz abgesehen von dem meßtechnischen Vorteil, den die so gewonnenen größeren Zahlen bieten. Die geringe Unsicherheit durch den „$\mathfrak{G}$"-Wert ist dabei kaum von Bedeutung.

Demgegenüber scheint die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten allein aus Koinzidenzen bei K 90,0 weniger zuverlässig, weil über die eine oder die andere Form des Absorptionsgesetzes von vornherein keine Entscheidung zu treffen ist. Zwar wird der für die verschiedenen Tiefen bei K 90,0 gemessene Energieanteil durch die „$\mathfrak{G}$"-Anordnung eindeutig festgelegt, es ist aber nicht ausgemacht, ob die außerdem noch maßgebliche Richtungsverteilung mit zunehmender Tiefe hinreichend ungeändert bleibt. So konnte es immerhin möglich sein, daß die Strahlen gerade am Ende ihrer Bahnen eine von der sonstigen erheblich abweichende Verteilung aufweisen, so daß der bei K 90,0 in den verschiedenen Tiefen einfallende Strahlenanteil auch nicht annähernd mehr durch das $\Phi(\mu H)$-Gesetz wiedergegeben werden wird. Andererseits dürfte bei nicht allzu großen Unterschieden in der Richtungsverteilung die Proportionalität des K 90,0 zur gesamten Strahlung erhalten bleiben, womit das $\Phi(\mu H)$-Gesetz eine gewisse Berechtigung behält. Wir wollen es hier deswegen benutzen, weil es zu kleinen Werten für die Absorptionskoeffizienten führt.

Umgekehrt gibt das einfache Exponentialgesetz, wie bekannt, größere Werte als das $\Phi(\mu H)$-Gesetz, setzt jedoch parallelen Strahleneinfall voraus. Da bei K 90,0 vertikal einfallende Strahlen von der Anordnung stark bevorzugt werden und die hier vorliegenden extremen Filterungen jedenfalls die Tendenz zur Ausbildung vertikal einfallender Strahlenbündel begünstigen, so wird man auch das einfache Exponentialgesetz zu einer Schätzung heranziehen. Denn daß es sich nur um eine solche bei diesen ersten Messungen handeln kann, sei nochmals allgemein betont, ebenso, daß in erster Linie die Richtungsverteilung und nicht die numerischen Werte des Absorptionskoeffizienten interessieren.

Aus den Juliwerten ergibt sich dann die Tabelle 2.

Hier sind ebenso wie in Tabelle 3 die für Boden angeführten Intensitäten der Stoßzahlen und Koinzidenzen 4% der direkt gemessenen. „$\mathfrak{G}$" wurde als Mittelwert zwischen den am Erdboden bei 10 cm Blei gefilterten Strahlen ($\mathfrak{G} = 0{,}7$) und dem Extremwert ($\mathfrak{G} = 1{,}0$) zu 0,9 eingesetzt[1]).

Wie man sieht, entsprechen die Ergebnisse ungefähr den obigen Ausführungen, so daß mit den Oktoberwerten nunmehr ebenso verfahren wurde.

---

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **86**, 530, 1933.

Tabelle 2. Absorptionskoeffizienten (Juli-Messungen).

Intensität bei H cm	Für $N\,45^0\,44'$/Std.	Für $K\,90{,}0$/Std.	Stufe	$(\mu/\varrho)_{H_2O} \cdot 10^5$ Mit $\Phi(\mu H)$-Gesetz aus Stoßzahl	Mit $\Phi(\mu H)$-Gesetz aus $K\,90{,}0$	Mit $e^{-\mu H}$-Gesetz aus $K\,90{,}0$	Mittel
10^3 (Boden)	260	154	Boden — $5 \cdot 10^4$	4,5	4,3	6,8	5,2
$5 \cdot 10^4$ (1. Hauptsohle) . .	8,5	5,3	Boden — $10 \cdot 10^4$	3,0	2,7	4,0	3,2
$10 \cdot 10^4$ (4. Hauptsohle) . .	3,5	2,6	$5 \cdot 10^4$ — $10 \cdot 10^4$	1,1	0,8	1,4	1,1

Tabelle 3. Absorptionskoeffizienten (Oktober-Messungen).

Intensität bei H cm	Für $N\,54^0\,44$/Std.		Für $K\,90{,}0$/Std.		Stufe	$(\mu/\varrho)_{H_2O} \cdot 10^5$ Mit $\Phi(\mu H)$-Gesetz aus Stoßzahl			Mit $\Phi(\mu H)$-Gesetz aus $K\,90{,}0$			Mit $e^{-\mu H}$-Gesetz aus $K\,90{,}0$			Mittel
	I	II	I	II		I	II	Mittel	I	II	Mittel	I	II	Mittel	
10^3 cm (Boden)	380	260	168	96	Boden — $5 \cdot 10^4$	3,9	3,9	3,9	3,7	3,2	3,5	5,7	5,1	5,4	4,3
$5 \cdot 10^4$ (1. Hauptsohle)	16,2	11,2	9,3	7,5	Boden — $6 \cdot 10^4$	3,6	3,3	3,5	3,4	2,8	3,1	5,3	4,5	4,9	3,7
$6 \cdot 10^4$ (2. Hauptsohle)	12,0	10,0	6,9	6,4	Boden — $10 \cdot 10^4$	2,6	3,1	2,9	2,3	2,6	2,5	3,6	3,9	3,7	3,0
$10 \cdot 10^4$ (4. Hauptsohle)	6,6	2,7	4,7	2,0											
					$5 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^4$	2,0	0,6	1,3	2,0	1,0	1,5	3,0	1,6	2,3	1,7
					$5 \cdot 10^4$ — $10 \cdot 10^4$	1,1	2,4	1,7	0,8	1,9	1,3	1,4	2,6	2,0	1,7
					$6 \cdot 10^4$ — $10 \cdot 10^4$	1,1	2,5	1,8	0.6	2,1	1,3	0,9	2,9	1,9	1,7
					Mittel:	1,4	1,8	1,6	1,1	1,7	1,4	1,8	2,4	2,1	1,7

6. In entsprechender Weise ergeben die Oktobermessungen die Tabelle 3. In dieser wurden die mit beiden Anordnungen bestimmten Absorptionskoeffizienten einzeln angeführt, um die Meßfehler zu veranschaulichen. Irgendwelche andere Bedeutung kann diesen Einzelwerten bei den kleinen Intensitäten natürlich nicht zukommen. Doch schon die Mittelwerte für die einzelnen Stufen verdienen einiges Vertrauen. Aus ihnen geht deutlicher als vorher aus Tabelle 2 hervor, daß die aus den Koinzidenzen bei K 90,0 nach dem $\Phi(\mu H)$- bzw. $e^{-\mu H}$-Gesetz errechneten Koeffizienten eine Art von Grenzwerten darstellen, deren Mittel (1,9, 1,7 und 1,6) zu den aus den Stoßzahlen mit dem $\Phi(\mu H)$-Gesetz bestimmten (1,3, 1,7 und 1,8) recht gut passen. Die Gesamtmittel 1,7 bzw. 1,6 sind sogar in ausgezeichneter Übereinstimmung. Auch der Vergleich mit den doch nur aus orientierenden Versuchen gewonnenen Juli-Ergebnissen zeigt, daß solche Übereinstimmung nicht nur zufallsmäßig bedingt sein kann. So läßt sich auf eine für die vorliegenden Verhältnisse unerwartete Meßgenauigkeit schließen, wofür auch die unter Ziffer 8 und 9 angeführten Tatsachen sprechen.

Nach allem wäre zu sagen, daß unterhalb 500 m Wasseräquivalent die Richtungsverteilung der Strahlung in den unterschiedlichen Tiefen für unsere „$\mathfrak{G}$"-Anordnungen nicht allzu kritisch mehr ist. Das kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, daß die Richtungsverteilung sich hier nur noch wenig ändert, also auch der Absorptionsmechanismus dieser härtesten Strahlen in großen Tiefen ungefähr derselbe sein wird. Im Gegensatz zu den unter 500 m fast konstanten Absorptionskoeffizienten sieht man an den mit den Bodenwerten errechneten sehr schön das allmähliche Härterwerden der Strahlen mit zunehmender Dicke der absorbierenden Schichten.

Auf diese Verhältnisse schon jetzt näher einzugehen, erscheint nicht zweckmäßig, da zunächst mit empfindlicheren Anordnungen noch mehr Material gewonnen werden soll, das eine quantitative Durchrechnung lohnt. Diese wird mit der Theorie des „ω"-Effektes nach Jánossy durchgeführt werden können, die leichter und allgemeiner als die Koinzidenztheorie von Tuwim die Aufgabe zu lösen gestattet.

7. Mit den in Tabelle 3 gegebenen Absorptionskoeffizienten unter 500 m Wasseräquivalent und den gemessenen Intensitätswerten berechnet man aus dem $\Phi(\mu H)$- bzw. $e^{-\mu H}$-Gesetz den Bodenwert dieser härtesten Strahlen, wie Tabelle 4 angibt. Dieser beträgt 70, 33 und 25/Std., oder in Prozenten der gesamten am Boden gemessenen Intensitäten bezüglich 0,9, 1,1 und 0,8%, im Mittel also 0,9%, d. h. auf 100 Strahlen am Boden kommt von diesen härtesten rund ein einziger.

Tabelle 4.

Anordnung	H cm Tiefe	N 54° 44′ pro Std.	$(\mu/\varrho)_{H_2O} \cdot 10^5$	$\Phi(\mu H)$-Gesetz Bodenwert	K 90,0 pro Std.	$(\mu/\varrho)_{H_2O} \cdot 10^5$	$\Phi(\mu H)$-Gesetz Bodenwert	K 90,0 pro Std.	$(\mu/\varrho)_{H_2O} \cdot 10^5$	$e^{-\mu H}$-Gesetz Bodenwert
I	$5 \cdot 10^4$	18,1	1,4	72	9,3	1,1	29	9,3	1,8	22,4
II		12,6	1,8	67	7,5	1,7	37	7,5	2,4	24,4
				70			33			23
I	$6 \cdot 10^4$	13,5	1,4	67	6,9	1,1	26	6,9	1,8	29,8
II		11,2	1,8	78	6,4	1,7	41	6,4	2,4	26,4
				73			33			28
I	$10 \cdot 10^4$	7,1	1,4	79	4,7	1,1	35	4,7	1,8	27,6
II		3,0	1,8	56	2,0	1,7	33	2,0	2,4	21,4
				67			34			24,5
Mittel Anordnung I				73			30			26,6
„ „ II				67			37			24,1
Gesamtmittel				70			33			25,3
Gesamte Intensität, am Boden gemessen	Anordnung I			9660			4200			4200
	„ II			6480			2400			2400
Berechnete Intensität, gemessene	Anordnung I			0,76 %			0,75 %			0,63 %
	„ II			1,03 %			1,54 %			1,0 %
Mittel				0,9 %			1,1 %			0,8 %

Nach den heutigen Anschauungen [vgl. Rossi[1])] über den Absorptionsvorgang bei Höhenstrahlen (primäre Korpuskeln — sekundäre Quanten — tertiäre Schauer) ist ein solches Verhältnis nicht ganz unvereinbar mit der Annahme, daß diese härtesten Höhenstrahlen die primären darstellen. Sie besitzen so hohe Energien ($> 10^{11}$ e-Volt) gegenüber den mittleren Energien der am Erdboden beobachteten Gesamtstrahlung [etwa $5 \cdot 10^8$ e-Volt nach Kunze[2])], daß ihnen eine Sonderstellung zukommen kann. Jedenfalls

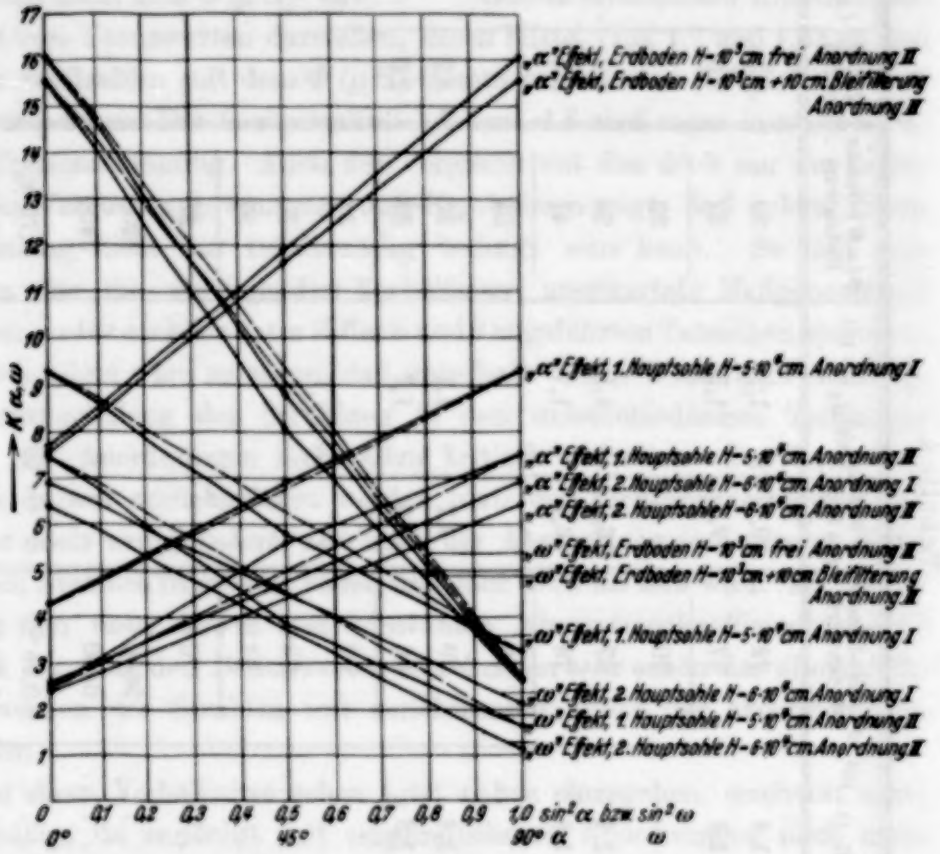

K α,ω
„α" Effekt, Erdboden H=10³cm frei Anordnung II
„α" Effekt, Erdboden H=10³cm +10cm Bleifilterung Anordnung II
„α" Effekt, 1. Hauptsohle H=5·10⁵cm. Anordnung I
„α" Effekt, 1. Hauptsohle H=5·10⁵cm. Anordnung II
„α" Effekt, 2. Hauptsohle H=6·10⁵cm. Anordnung I
„α" Effekt, 2. Hauptsohle H=6·10⁵cm. Anordnung II
„ω" Effekt, Erdboden H=10³cm frei Anordnung II
„ω" Effekt, Erdboden H=10³cm +10cm Bleifilterung Anordnung II
„ω" Effekt, 1. Hauptsohle H=5·10⁵cm. Anordnung I
„ω" Effekt, 2. Hauptsohle H=6·10⁵cm. Anordnung I
„ω" Effekt, 1. Hauptsohle H=5·10⁵cm. Anordnung II
„ω" Effekt, 2. Hauptsohle H=6·10⁵cm. Anordnung II
0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0 sin²α bzw. sin²ω
0° 45° 90° α ω

Fig. 2.

spricht die Existenz solcher härtesten Strahlen ebenfalls für meine Ansicht, daß der überwiegende Anteil der am Erdboden beobachteten Höhenstrahlen bereits aus sekundären besteht.

8. Bei den Messungen in der ersten Hauptsohle wurden, wie Tabelle 1 angibt, die Lagen K 0,0, K 0,90, K 45,0 und K 90,0 gemessen; dabei können K 0,0 und K 0,90 als gleich gemittelt werden, um die Meßgenauigkeit zu verbessern. Zeichnet man die gefundenen Werte als Funktion des Qua-

[1]) B. Rossi, Nature **132**, 173, 1933. — [2]) P. Kunze, ZS. f. Phys. **79**, 203, 1932.

drats des Sinus des Neigungswinkels α der Zählrohrachsen zur Vertikalen in Fig. 2, so sollten die Punkte auf einer Geraden liegen. Dies Gesetz der Geraden, welches von nun an als „α"-Effekt zum Unterschied vom „ω"-Effekt bezeichnet werden soll, wurde bereits bei Messungen an der Erdoberfläche mit ungefilterten und mit 10 cm Blei gefilterten Strahlen zuerst experimentell gefunden und danach aus der Tuwimschen Theorie abgeleitet und bestätigt[1]). Auch hier in der ersten Hauptsohle, also nach $5 \cdot 10^4$ cm Wasserfilterung, dürfte die lineare Beziehung zumindest angedeutet sein. Wie weit die mit den beiden Anordnungen gemessenen und nach dem „α"-Effekt (Gesetz der Geraden) bestimmten Werte für K 45,0 übereinstimmen, zeigt der folgende Vergleich:

„α"-Effekt nach $5 \cdot 10^4$ cm Wasserfilterung.

	Anordnung I	Anordnung II
K 45,0 gemessen	6,9/Std.	5,6/Std.
K 45,0 berechnet	6,8 „	5,0 „
Differenz gemessen–berechnet . .	+ 0,1/Std.	+ 0,6/Std.
Differenz in %	+ 1,5	+ 11

Der Unterschied zwischen beobachteten und berechneten Werten beträgt 1,5 bzw. 11 %. Er ist, wie zu erwarten, kleiner für die empfindlichere Anordnung I. Die fast vollständige Parallelität der mit den beiden Anordnungen erhaltenen Geraden spricht auch hier wieder für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse.

Wegen der geringen Intensität in der zweiten Hauptsohle wurden hier die Werte für K 45,0 noch nicht gemessen. Zeichnet man die für K 0,0 und K 90,0 gefundenen Werte gleichfalls ein, so verlaufen die durch sie bestimmten Geraden der beiden Anordnungen auch unter sich nahezu parallel, beide jedoch etwas flacher als die in der ersten Hauptsohle. Hieraus allein auf einen wirklichen Unterschied der Absorberwirkung μH zwischen 5 und $6 \cdot 10^4$ cm Wasseräquivalent zu schließen, wäre verfrüht. Dieser zeigt sich aber im gleichen Sinne angedeutet beim „ω"-Effekt (Ziffer 9) und beim Vergleich der „α"- und „ω"-Effekte am Boden, in der ersten und zweiten Hauptsohle. Groß wird allerdings der Unterschied der μH-Werte für die erste und zweite Hauptsohle nicht sein, d. h. die Richtungsverteilung wird sich in diesen Tiefen nicht mehr wesentlich ändern. Zum Vergleich sind ferner in Fig. 2 die Ergebnisse der Potsdamer Messungen[2]) für $K\alpha, \omega$ in der

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **84**, 629, 1933. — [2]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, ebenda **84**, 629, 1933, (Tabelle 1, S. 630).

Minute, also 60fach verkleinert, eingetragen. Sie wurden mit einer der hier benutzten Anordnung II ähnlichen „G"-Anordnung ($r_r = r_\varrho = 1{,}4$ cm, $l_r = 44{,}8$ cm, $l_\varrho = 16{,}2$ cm) am Erdboden bei $H = 10^3$ cm mit ungefilterten und mit 10 cm Blei gefilterten Strahlen gewonnen. Man erkennt deutlich die Abnahme der Neigungswinkel der Geraden vom Erdboden zur ersten und vielleicht zweiten Sohle, also den Einfluß der starken Filterung auf die Werte der Absorberwirkung μH. Entsprechend kommt die verhältnismäßig geringfügige Bleifilterung am Erdboden bei den hier natürlich viel genaueren Ergebnissen auch noch zum Ausdruck.

9. Daß auch der „ω"-Effekt nahezu linear mit $\sin^2\omega$ verläuft, wurde ebenfalls zuerst experimentell nahegelegt durch Messungen bei K 90,0, K 90,45 und K 90,90 sowohl am Erdboden bei $H = 10^3$ cm, wie in der ersten Hauptsohle bei $5 \cdot 10^4$ cm Wasserfilterung. Inzwischen konnte Jánossy in seiner noch nicht veröffentlichten Theorie des „ω"-Effektes ableiten, daß diese lineare Beziehung in erster Näherung ganz allgemein erfüllt sein wird. Auch in der ersten Hauptsohle zeigen die Ergebnisse wieder einen überraschend parallelen Verlauf, jedoch sind die Abweichungen bei K 90,45 von der Geradlinigkeit in jedem Falle, auch am Boden etwas größer als bei dem entsprechenden „α"-Effekt, wie aus der folgenden Gegenüberstellung hervorgeht.

„ω"-Effekt nach $5 \cdot 10^4$ cm Wasserfilterung.

	Anordnung I	Anordnung II
K 90,45 gemessen	5,8/Std.	3,8/Std.
K 90,45 berechnet	6,2 „	4,5 „
Differenz gemessen–berechnet . .	— 0,4/Std.	— 0,7/Std.
Differenz in %	— 7	— 19

Im übrigen gilt für die Ergebnisse hier dasselbe, was bereits unter Ziffer 8 für den „α"-Effekt gesagt worden war. Die genauere Auswertung wird an anderer Stelle veröffentlicht werden, nur auf die wesentlichen Vorteile, welche gerade der „ω"-Effekt bietet, sei noch kurz eingegangen. Der eine ist augenfällig an Fig. 2 zu erkennen: die Geraden des „ω"-Effektes verlaufen doppelt so steil als beim „α"-Effekt, eine beträchtliche Steigerung der Meßgenauigkeit wird mithin erzielt. Auch die nicht ohne weiteres erwartete Linearität wirkt sich meßtechnisch, besonders unter schwierigen Verhältnissen, wie im Luftfahrzeug oder im Bergwerk, außerordentlich vorteilhaft aus. Schließlich kann die Berechnung und Auswertung der Ergebnisse in verhältnismäßig viel einfacherer Weise als beim „α"-Effekt durchgeführt werden.

10. Eine Untersuchung des bisher vorliegenden Materials auf Intensitätsänderungen mit der Tageszeit hat bisher keinen periodischen Wechsel erkennen lassen, weder in der Anzahl der Koinzidenzen, noch in der der Einzelstöße; doch reicht das Material selbstverständlich zu einem abschließenden Urteil noch nicht aus.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Es wurde mit zwei Koinzidenz-„G"-Anordnungen das Vorkommen koinzidierender Strahlen aus vorwiegend vertikalen Richtungen nach 500 m Wasseräquivalent bestätigt und neu gemessen, nach 600 m ebenfalls nachgewiesen, für 1000 m angedeutet gefunden. Es gibt also Strahlen, deren Durchdringungsfähigkeit noch mehr als 600 m Wasseräquivalent beträgt.

Die Strahlen verlaufen nach dem Erdinnern zu; sie unterscheiden sich bis auf das hohe Durchdringungsvermögen kaum wesentlich von den bekannten Höhenstrahlen, sind also als solche anzusprechen.

Ihre Durchdringungsfähigkeit nimmt mit wachsender Absorberdicke stark zu. Demnach werden die Absorptionskoeffizienten schnell kleiner, unter 500 m Wasseräquivalent wird $(\mu/\varrho)_{H_2O} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}}$ oder noch kleiner. Sie sind also rund zehnmal härter als die bisher bekannten härtesten Höhenstrahlen [nach Regener $(\mu/\varrho) = 2 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm^2\,g^{-1}}$].

Ihre Intensität am Erdboden beträgt 1% der gesamten dort gemessenen Höhenstrahlungsintensität.

Die härtesten Höhenstrahlen zeigen ebenso wie die Höhenstrahlen am Erdboden den linearen „α"-Effekt (Gesetz der Geraden) und den linearen „ω"-Effekt auch nach $5 \cdot 10^4$ cm Wasserfilterung.

Die Linearität des „ω"-Effektes wurde an früheren uud diesen Messungen gefunden.

Die zu den Untersuchungen benutzten Geräte verdanke ich Leihgaben der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Mittel für die Versuche in Staßfurt der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Der Preußischen Bergwerks- und Hütten-A.-G., Berginspektion Staßfurt, insbesondere Herrn Oberbergrat Dr.-Ing. Schreiber und den Beamten und Angestellten des Berlepschschachtes, sowie Herrn cand. Schildhauer danke ich für ihre Unterstützung und Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Potsdam, 28. Februar 1934.

Das Bandenspektrum des Aluminiumchlorids.

Von **P. C. Mahanti** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1934.)

Die Banden des AlCl, die in dem Spektrum einer unkondensierten Entladung durch dampfförmiges Aluminiumtrichlorid auftreten, sind zuerst von Jevons beobachtet worden. Diese Banden werden mit hoher Auflösung photographiert und eine große Anzahl neuer Bandenköpfe ausgemessen. Die Schwingungsanalyse der nach Rot abschattierten Banden wird durchgeführt und Näherungswerte für die Schwingungskonstanten aus der Lage ihrer Q-Köpfe berechnet. Die beobachtete Isotopenverschiebung der Schwingungen für $AlCl^{37}$ beweist nicht nur die Richtigkeit der Analyse, sondern bestätigt darüber hinaus die Zusammensetzung des emittierenden Moleküls, die Jevons aus experimentellen Gründen angegeben hatte.

Einleitung. Das Spektrum des Aluminiumchlorids besteht aus einer großen Zahl von Banden im Ultraviolett. Mit wenigen Ausnahmen sind die Banden nach Rot abschattiert; sie wurden zuerst von Jevons[1]) in dem Spektrum einer unkondensierten Entladung durch $AlCl_3$-Dampf beobachtet. Daß diese Banden von einem Molekül ausgesandt werden müssen, das sowohl Aluminium- wie Chloratome enthält, wurde daraus geschlossen, daß sie nur in Anwesenheit beider Elemente auftraten. Diese Banden erscheinen nicht nur intensiv in der Entladung durch $AlCl_3$, sondern zeigten sich auch in den Spektren von Entladungen durch BCl_3 und $SiCl_4$ mit Aluminiumelektroden, fehlten aber vollständig bei einer Entladung durch Chlordampf mit Goldelektroden oder durch andere Gase mit Aluminiumelektroden. Unter Benutzung von Spektrogrammen geringer oder mittlerer Auflösung hat Jevons auch eine Anzahl Bandenköpfe vermessen und die rotabschattierten Banden in sechs Gruppen geordnet. Von einem Isotopeneffekt war keine Rede. Seitdem sind diese Banden nicht weiter untersucht worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die möglichst vollständige Beibringung ausführlicher Messungen der nach Rot abschattierten Banden vermittelst Spektrogrammen hoher Dispersion, um ihre Schwingungsquantenanalyse durchführen zu können und um die Isotopenverschiebung der Schwingung durch das Chloratom zu untersuchen.

Versuchsanordnung. Die Banden wurden in dem Spektrum einer unkondensierten Entladung durch den Dampf von Aluminiumtrichlorid ($AlCl_3$) aufgenommen; diese Substanz ist bei Zimmertemperatur fest und sublimiert unzersetzt bei etwa 180° C in trockener Luft unter Atmosphärendruck. Das Entladungsrohr bestand aus Pyrexglas. Ein Reagenzglas aus

[1]) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 174, 1924.

Pyrexglas mit eingeschliffenem Glasstopfen, das an seinem Boden wasserfreies $AlCl_3$ in Pulverform enthielt, wurde vertikal an das eine Ende des Hauptrohres gekittet, während dessen anderes Ende durch eine Quarzplatte zur Beobachtung in Längsrichtung verschlossen war. Nahe dem Fenster befand sich ein seitlicher Ansatz zur Verbindung mit dem Pumpensystem; vor den Pumpen befanden sich abwechselnd Türme mit geschmolzenem Calciumchlorid und Kalilauge, um das bei der Entladung entstehende Chlorgas zu absorbieren. Die untere Hälfte des Reagenzglases befand sich in einem elektrisch geheizten Bade, dessen Temperatur durch Regulierung des Heizstromes bis zu 400° C gesteigert werden konnte. Der obere Teil des Glases und der anschließende Teil des Hauptrohres waren mit Asbesttau umwickelt, um so durch Bewahren der Wärme Kondensation zu vermeiden. Die Elektroden bestanden aus zylinderförmig gebogenen dünnen Aluminiumblechen und waren mit dicken Platindrähten durch das Rohr geschmolzen. An die Elektroden wurde eine Hochspannung von einem Stufentransformator, der an 220 Volt Wechselstrom lag, gelegt. Die Pumpe wurde in Betrieb gehalten und das Absaugen so reguliert, daß unter dem verminderten Druck der Luft bei der angelegten Spannung Entladung einsetzen konnte. In diesem Stadium war die Entladung rosa. Dann wurde durch Einregulieren der Badtemperatur die Luft langsam durch den bei diesem verminderten Druck gebildeten Aluminiumtrichloriddampf ersetzt. So blieb die Entladung ohne Unterbrechung bestehen und ihre Farbe ging allmählich in Blaßblau über. Auf diese Art wurde der ganze Apparat mit dem Chloriddampf ausgespült. Um Kondensation auf dem Fenster und in dem zur Pumpe führenden Ansatzrohr zu vermeiden, war das Hauptrohr zwischen Seitenansatz und der nächsten Elektrode mit nasser Watte umgeben. Während der Aufnahme wurden die festen Niederschläge an den Wänden des Hauptrohres von Zeit zu Zeit durch langsames Erhitzen mit einer kleinen Gasflamme beseitigt. Auch war es notwendig, die Asbestwicklung zu erhitzen, um sie warm zu halten. Die Entladung durch den Aluminiumchloriddampf unter verschiedenen Drucken, die durch Veränderung der angelegten Spannung und der Strömungsgeschwindigkeit erreicht wurde, wurde mit einem Hilgerschen E 1-Quarz-Prismen-Spektrographen aufgenommen. Die Spektrogramme zeigen im Wellenlängenbereich 2550 bis 2800 Å eine große Zahl von Banden. Ihre Köpfe sind nach Rot abschattiert, aber man findet immerhin auch einige, die nach der anderen Seite abschattiert sind. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen sinkt in diesem Bereich von 2,85 Å/mm bei 2550 Å bis auf 4,0 Å/mm bei 2800 Å. Fig. 1 ist die vergrößerte Wiedergabe eines Teiles des Spektrums.

Die Einzelheiten über die beobachteten nach Rot abschattierten Bandenköpfe sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die die Wellenlänge in Luft, die Vakuumwellenzahl und eine subjektive Schätzung der relativen Intensitäten bringt. Die jeweils angegebene Wellenlänge stellt das Mittel aus drei voneinander unabhängigen auf verschiedenen Platten ausgeführten Messungen dar; dies Mittel weicht in keinem Falle um mehr als $\pm$ 0,05 Å von einer einzelnen Messung ab.

Schwingungsanalyse. Zur Vorbereitung der Schwingungsstrukturanalyse der nach Rot abschattierten Banden wurden ihre Q-Köpfe mit Hilfe der

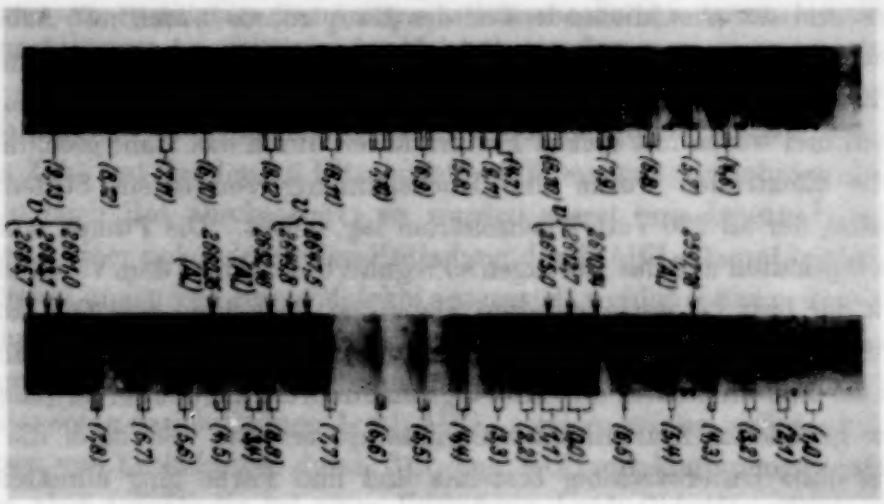


Fig. 1. Die Banden des Al Cl (v bezeichnet nach Violett abschattierte Bandenköpfe).

Beziehung[1]) identifiziert, die für gewöhnlich zwischen dem Abstand der R- und Q-Köpfe existiert und angenähert die Lagen der Bandennullstellen und die verschiedenen v'- und v''-Folgen eines Bandensystems liefert. Diese Betrachtung bewährte sich sehr für die Identifizierung der Banden einer Gruppe und der der verschiedenen Folgen. Danach mußte durch Probieren den Banden die richtige Schwingungsquantenzahl zugeschrieben werden. Nachdem dies geschenen war, zeigte sich, daß in den höheren Gliedern der Gruppe $\Delta v = 0$, sowie in den Gruppen $\Delta v = -1, -2, -3$ noch eine Anzahl relativ schwacher nicht identifizierter Bandenköpfe übrigbleiben. Darauf wurde die Isotopenverschiebung für die Schwingung von $AlCl^{37}$, wie im nächsten Teil beschrieben werden wird, berechnet, und die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten gab nicht nur die Erklärung für

[1]) W. Jevons, Report on Band Spectra of Diatomic Molecules. Phys. Soc. 1932, S. 54.

diese Banden, sondern lieferte gleichzeitig eine Bestätigung für die Richtigkeit der den Banden zugeordneten Schwingungsquantenzahlen, sowie für die richtige Wahl des strahlenden Moleküls.

Tabelle 1 enthält außer den Messungen die von mir gegebenen v'- und v''-Werte und die von Jevons gefundenen Wellenlängen für die Wellenköpfe mit seiner empirischen Gruppierung. Man sieht, daß in dieser Arbeit eine beträchtliche Zahl neuer Bandenköpfe gemessen wurde, die Jevons vorher nicht gefunden hatte. Seine Gruppen I und III umfassen in der Hauptsache die R-Köpfe der Gruppe $\Delta v = 0$, Gruppe II die entsprechenden Q-Köpfe. Weiterhin sind die meisten R-Köpfe der Gruppen -1, -2, bzw. $+1$ in seinen Gruppen IV, V bzw. 0 zusammengefaßt. Außer den beiden von Jevons beobachteten nach Violett abschattierten Banden bei 2647,5 und 2649,8 Å sind auch einige der Bandenköpfe der Gruppen I und V bei den Wellenlängen 2612,7, 2615,0, 2681,0, 2683,1 und 2685,7 Å entschieden nach Violett abschattiert, wie die hoch aufgelösten Spektrogramme zeigen. Alle diese Banden haben doppelte Köpfe. Die einzige nach Rot abschattierte Bande, die nicht eingeordnet werden konnte, ist die bei 2610,2 Å. Jevons rechnete diese Bande zu seiner Gruppe I und gibt für sie eine geringe Intensität an. Bei mir war sie jedoch stark entwickelt.

In dem v', v''-Schema ist der Ort der intensiven Banden des nach Rot abschattierten Systems sehr ähnlich dem des Hauptsystems des SiN[1]). Die Intensität sowohl der R- wie der Q-Köpfe einer Gruppe steigt allmählich auf einen Maximalwert und fällt dann ab. Hieraus geht hervor, daß bei der Abspaltung der beiden Chloratome von dem stabilen Molekül $AlCl_3$ das so gebildete zweiatomige Molekül AlCl einen gewissen Energiebetrag übernimmt, der die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Schwingungszuständen mit kleinen Quantenzahlen vermindert.

Die Gleichung für die Nullstellen der Banden eines Systems lautet

$$\nu = \nu_e + \{\omega_e' (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e' x_e' (v' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_e' y_e' (v' + \tfrac{1}{2})^3 \ldots\}$$
$$- \{\omega_e'' (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e'' x_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_e'' y_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^3 \ldots\}.$$

wo ω_e die Schwingungsfrequenz der Kerne bei unendlich kleiner Amplitude bedeutet, x_e, y_e kleine konstante Werte sind, die der Anharmonizität der Schwingungen Rechnung tragen, v die Schwingungsquantenzahl bedeutet, die der Reihe nach die ganzzahligen Werte 0, 1, 2, 3 . . . annehmen kann; die Striche $'$ und $''$ beziehen sich auf den oberen bzw. unteren Elektronenzustand, entsprechend der üblichen Bezeichnung.

[1]) W. Jevons, Report on Band Spectra of Diatomic Molecules. Phys. Soc. 1932, S. 66.

Tabelle 1. Die nach Rot abschattierten Banden.

Wellenlängen in Luft und Intensitäten	Vakuumwellenzahlen	Zweig und (v', v'')	Wellenlängen und Gruppierung nach Jevons
2555,44 (0)	39120,5	R (2, 0)	
2556,35 (00)	106,6	Q (2, 0)	
2559,67 (2)	055,8	R (3, 1)	
2560,34 (1)	045,6	Q (3, 1)	
2564,36 (1)	38984,4	R (4, 2)	
2564,82 (0)	977,5	Q (4, 2)	
2569,78 (0)	902,2	R (5, 3)	
2570,03 (00)	898,4	Q (5, 3)	
2582,76 (1)	707,0	R (1, 0)	
2584,47 (0)	681,1	Q (1, 0)	
2586,55 (2)	650,0	R (2, 1)	
2587,77 (1)	631,8	Q (2, 1)	
2590,71 (3)	587,9	R (3, 2)	2590,5 (0)
2591,55 (2)	575,4	Q (3, 2)	
2595,35 (4)	518,9	R (4, 3)	2595,2 (0)
2596,00 (3)	509,3	Q (4, 3)	
2600,58 (4)	441,5	R (5, 4)	2600,2 (0)
2601,06 (3)	434,4	Q (5, 4)	
2606,54 (3)	353,6	R (6, 5)	2606,7 (0)
2606,92 (2)	348,0	Q (6, 5)	
2610,14 (8)	300,7		2610,2 (I)
2611,02 (2)	287,8	R (0, 0)	2611,1 (I)
2614,03 (8)	243,7	Q (0, 0)	2614,1 (II)
2614,50 (3)	236,8	R (1, 1)	
2616,80 (7)	203,2	Q (1, 1)	2616,8 (II)
2618,15 (4)	183,5	R (2, 2)	2618,0 (I)
2619,80 (10)	159,5	Q (2, 2)	2619,9 (II)
2622,15 (8)	125,3	R (3, 3)	2622,3 (III)
2623,39 (8)	107,3	Q (3, 3)	2623,5 (II)
2626,66 (3)	059,8	R^i (4, 4)	
2626,92 (7)	056,1	R (4, 4)	2626,9 (III)
2627,74 (5)	044,2	Q (4, 4)	2627,6 (II)
2631,75 (2)	37986,2	R^i (5, 5)	
2632,11 (6)	981,0	R (5, 5)	2632,1 (III)
2632,70 (4)	972,5	Q (5, 5)	2632,5 (II)
2637,54 (2)	902,8	R^i (6, 6)	
2638,01 (5)	896,1	R (6, 6)	2638,0 (III)
2638,46 (3)	889,6	Q (6, 6)	2638,4 (II)
2644,23 (1)	807,1	R^i (7, 7)	
2644,85 (3)	798,1	R (7, 7)	2644,8 (III)
2645,18 (1)	793,4	Q (7, 7)	
2651,91 (0)	697,5	R^i (8, 8)	
2652,76 (1)	685,4	R (8, 8)	2652,4 (III)
2653,00 (0)	682,0	Q (8, 8)	
2653,58 (0)	673,7	R^i (3, 4)	
2654,14 (2)	665,8	R (3, 4)	
2655,35 (0)	648,6	Q^i (3, 4)	

Wellenlängen in Luft und Intensitäten	Vakuumwellenzahlen	Zweig und (v', v'')	Wellenlängen und Gruppierung nach Jevons
2655,89 (2)	37641,0	Q (3, 4)	
2658,16 (1)	608,8	R^1 (4, 5)	
2658,80 (3)	599,8	R (4, 5)	2659,1 (IV)
2659,42 (0)	591,0	Q^1 (4, 5)	
2660,03 (2)	582,4	Q (4, 5)	
2663,26 (1)	536,8	R^1 (5, 6)	
2664,00 (4)	526,4	R (5, 6)	2663,8 (IV)
2664,76 (2)	515,7	Q (5, 6)	
2668,97 (1)	456,5	R^1 (6, 7)	
2669,81 (3)	444,7	R (6, 7)	2669,5 (IV)
2670,40 (1)	436,5	Q (6, 7)	
2675,58 (0)	364,0	R^1 (7, 8)	
2676,02 (00)	357,8	Q^1 (7, 8)	
2676,58 (2)	350,0	R (7, 8)	2676,4 (IV)
2677,00 (0)	344,2	Q (7, 8)	
2690,02 (1)	163,4	R^1 (4, 6)	
2691,04 (4)	149,3	R (4, 6)	2691,9 (V)
2691,68 (2)	140,5	Q^1 (4, 6)	
2692,68 (5)	126,7	Q (4, 6)	
2695,19 (1)	092,1	R^1 (5, 7)	
2696,30 (5)	076,9	R (5, 7)	2696,1 (V)
2697,34 (4)	062,6	Q (5, 7)	
2700,93 (1)	013,3	R^1 (6, 8)	
2701,60 (0)	004,1	Q^1 (6, 8)	
2702,15 (5)	36996,6	R (6, 8)	2702,1 (V)
2702,82 (3)	987,4	Q (6, 8)	
2707,47 (1)	923,9	R^1 (7, 9)	
2707,92 (0)	917,8	Q^1 (7, 9)	
2708,84 (4)	905,2	R (7, 9)	2708,5 (V)
2709,32 (2)	898,7	Q (7, 9)	
2715,02 (0)	821,2	R^1 (8, 10)	
2715,38 (00)	816,4	Q^1 (8, 10)	
2716,60 (2)	799,8	R (8, 10)	2716,4 (V)
2716,96 (1)	794,9	Q (8, 10)	
2723,90 (0)	701,2	R^1 (9, 11)	2724,4 (V)
2724,54 (00)	692,6	Q^1 (4, 7)	
2725,68 (0)	677,2	R (9, 11)	
2725,98 (2)	673,2	Q (9, 11) Q (4, 7)	
2727,42 (00)	653,8	R^1 (5, 8)	
2728,93 (1)	633,6	R (5, 8)	
2730,42 (0)	613,6	Q (5, 8)	
2733,30 (0)	575,0	R^1 (6, 9)	
2734,21 (00)	562,8	Q^1 (6, 9)	
2734,91 (2)	553,5	R (6, 9)	
2735,82 (0)	541,3	Q (6, 9)	
2736,64 (00)	430,4	R (10, 12)	
2739,77 (0)	488,6	R^1 (7, 10)	

Wellenlängen in Luft und Intensitäten	Vakuumwellenzahlen	Zweig und (v', v'')	Wellenlängen und Gruppierung nach Jevons
2740,47 (00)	36 479,3	Q^l (7, 10)	
2741,56 (2)	464,8	R (7, 10)	
2742,25 (0)	455,6	Q (7, 10)	
2747,27 (00)	389,0	R^l (8, 11)	
2747,79 (000)	382,2	Q^l (8, 11)	
2749,26 (1)	362,7	R (8, 11)	
2749,76 (0)	356,1	Q (8, 11)	
2756,10 (00)	272,5	R^l (9, 12)	
2758,35 (1)	242,9	R (9, 12)	
2758,66 (0)	238,8	Q (9, 12)	
2774,81 (0)	027,9	R (7, 11)	
2775,64 (00)	017,1	Q (7, 11)	
2782,37 (0)	35 930,0	R (8, 12)	
2791,51 (00)	812,4	R (9, 13)	

Die Gleichung für die Nullstellen eines Bandensystems kann auf die Q-Köpfe mit genügender Genauigkeit angewendet werden, während für die R-Köpfe die Koeffizienten der Gleichung etwas andere Werte haben und

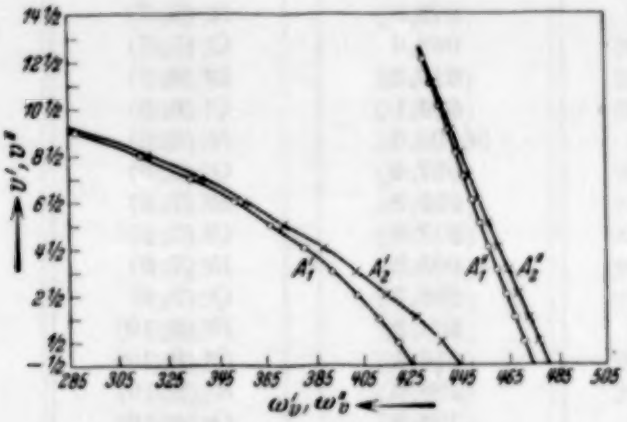


Fig. 2. ω_v, v-Kurven.
A'_1 und A'_2: oberer Zustand des $AlCl^{35}$ aus den R- und Q-Köpfen.
A''_1 und A''_2: unterer Zustand des $AlCl^{35}$ aus den R- und Q-Köpfen.

noch ein Glied mit $(v' + \frac{1}{2})(v'' + \frac{1}{2})$ hinzukommt, das im allgemeinen klein ist, hier aber nicht vernachlässigt werden darf. Die für die Q-Köpfe der Banden des Moleküls $AlCl^{35}$ abgeleitete Gleichung lautet

$$\nu = 38262{,}0 + \{444{,}8\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 3{,}5\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}268\,(v' + \tfrac{1}{2})^3\} - \{480{,}2\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 1{,}9\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}.$$

Man sieht, daß das Glied mit $(v' + \frac{1}{2})^3$ nur zur Darstellung der Schwingungsniveaus des oberen Zustandes nötig ist.

In Fig. 2 sind die ω_v, v-Kurven für das gewöhnliche Molekül $AlCl^{35}$ gezogen; dabei sind die experimentellen $\omega_{v+1/2}$-Werte verwendet, die aus dem Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Schwingungsniveaus stammen. Die Werte von ω_v für die Kurven A_1' und A_1'' entsprechen den R-Köpfen der Banden, während die für A_2' und A_2'' zu den Q-Köpfen gehören. Die Kurven A_1' und A_2' für den angeregten Zustand des Moleküls stellen keine geraden Linien dar.

Da das Molekül AlCl eine gerade Anzahl von Elektronen um die Kerne enthält, steht zu erwarten, daß seine Bandensysteme Übergängen zwischen zwei Elektronenniveaus ungerader Multiplizität entsprechen. Die betrachteten Banden haben offensichtlich einfache R- und Q-Köpfe und können also einem $^1\Pi \rightleftarrows {}^1\Sigma$-Übergang entsprechen.

Isotopeneffekt. Die Isotopenverschiebung für die Schwingung berechnet sich für eine (v', v'')-Bande zu

$$\Delta\nu = \nu_v^i - \nu_v = (\varrho - 1)\,[\omega_v'(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_v''(v'' + \tfrac{1}{2})],$$

wo ϱ und der Index i ihre übliche Bedeutung haben.

Tabelle 2. Isotopenverschiebungen.
$\varrho - 1 = -0{,}01177.$

v', v''	R-Köpfe		Q-Köpfe	
	$\Delta\nu$ (ber.)	$\Delta\nu$ (beob.)	$\Delta\nu$ (ber.)	$\Delta\nu$ (beob.)
4, 4	3,8	3,7	3,5	
5, 5	5,2	5,2	5,0	
6, 6	7,0	6,7	6,8	
7, 7	9,2	9,0	9,0	
8, 8	12,1	12,1	12,0	
3, 4	7,9	7,9	7,7	7,6
4, 5	8,9	9,0	8,8	8,6
5, 6	10,3	10,4	10,1	
6, 7	12,0	11,8	11,9	
7, 8	14,1	14,0	14,0	13,6
4, 6	14,0	14,1	13,9	13,8
5, 7	15,3	15,2	15,2	
6, 8	16,9	16,7	16,8	16,7
7, 9	19,0	18,7	18,9	19,1
8, 10	21,7	21,4	21,6	21,5
9, 11	25,2	24,0	25,1	
4, 7	19,1		18,9	19,4
5, 8	20,3	20,2	20,1	
6, 9	21,8	21,5	21,7	21,5
7, 10	23,8	23,8	23,7	23,7
8, 11	26,4	26,3	26,2	26,1
9, 12	29,9	29,6	29,7	

Diese Gleichung hat den Vorzug, daß man sie unabhängig von jeder Funktionalbeziehung $G(v)$ benutzen kann. Das halbe Intervall ω_v zwischen je zwei Niveaus des häufigeren Moleküls kann man direkt aus den Kurven ablesen.

Die berechneten und beobachteten Werte für die Isotopenverschiebungen der R- und Q-Köpfe für das Isotopenmolekül $AlCl^{37}$ sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Dissoziationsenergie. Die Dissoziationsenergie D für einen gegebenen Elektronenzustand eines Moleküls, dessen Spektrum keine langen Folgen mit einer Konvergenzstelle und einem Kontinuum aufweist, läßt sich näherungsweise nach der Extrapolationsmethode von Birge und Sponer[1]) bestimmen, wenn der Zusammenhang zwischen ω_v und v für den betrachteten Zustand linear ist. Diese Bedingung scheint innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen für den unteren Zustand des Bandensystems von AlCl erfüllt zu sein, so daß wir ansetzen können:

$$D'' = \tfrac{1}{2} \cdot v''_{\max} (\omega''_e - x''_e \omega''_e) \text{ cm}^{-1}$$

mit

$$v''_{\max} = \frac{\omega''_e}{2 x''_e \omega''_e} - \tfrac{1}{2}.$$

Es ist also

$$D'' = \frac{\omega''^2_0}{4 x''_e \omega''_e} = \frac{(478{,}3)^2}{4 \cdot 1{,}9} \text{ cm}^{-1} = 3{,}76 \text{ Volt}.$$

Die Dissoziationsenergie D' für den oberen Zustand beträgt ungefähr 0,6 Volt, wenn man sie nach der Extrapolationsmethode von Rydberg[2]) berechnet.

Mein bester Dank gebührt Herrn Professor P. N. Ghosh für das große Entgegenkommen, das er mir bei der Ausführung dieser Untersuchung erwiesen hat.

---

[1]) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926. — [2]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.

Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. III.

Von **Manne Siegbahn** und **T. Magnusson** in Upsala.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1934.)

In Fortsetzung unseres früheren Berichtes über die Untersuchung der verschiedenen Reihen der Röntgenspektren innerhalb der langwelligsten Gebiete (20 bis 500 Å) mit Hilfe der Konkavgittermethode werden wir hier die *M*- und *N*-Reihen besprechen. Eine Übersicht der Ergebnisse findet sich unter 2. (*M*-Reihe) und 6. (*N*-Reihe). Eine vereinzelte Linie der *O*-Reihe ist bei Thorium gefunden.

I. Die M-Reihe.

1. Ältere Messungen. Die *M*-Reihe ist früher mit Hilfe von kristallspektroskopischen Methoden an den Elementen 92 U bis 58 Ce untersucht worden. Bei den schwersten Elementen wurden dabei 16 bis 17 Diagrammlinien ausgemessen, bei den niedrigsten von den genannten Elementen hatte sich diese Anzahl stark verringert und betrug im Gebiete 71 Cp bis 58 Ce nur vier, nämlich die Übergänge:

$$M\alpha: M_{\mathrm{V}}\, N_{\mathrm{VI,\,VII}} \text{ (nicht aufgelöstes Dublett)},$$
$$M\beta: M_{\mathrm{IV}}\, N_{\mathrm{VI}},$$
$$M\gamma: M_{\mathrm{III}}\, N_{\mathrm{V}},$$
$$M\zeta: M_{\mathrm{IV,\,V}}\, N_{\mathrm{II,\,III}}.$$

Die letzte Linie wurde allerdings bei den Elementen 62 Sm bis 58 Ce nicht gefunden. Das Wellenlängengebiet für die *M*-Reihe bei diesen Elementen erstreckt sich von 2,44 bis 14,03 Å. Da das $N_{\mathrm{VI,\,VII}}$-Niveau nur bis 58 Ce mit Elektronen belegt ist, hat man die Linien $M\alpha$ und $M\beta$ bei den niedrigeren Elementen auch nicht zu erwarten. Die $M\gamma$-Linie sollte dagegen noch bis 39 Y vorhanden sein, ist bis jetzt jedoch nur bis 58 Ce verfolgt. Die vierte der oben erwähnten Linien, $M_{\mathrm{IV,\,V}} N_{\mathrm{II,\,III}}$, ist mit Hilfe der Plangittermethode bis herab zu 39 Y verfolgt[1]), und zwar ist diese Linie die weitaus stärkste für die betreffenden Elemente 51 Sb bis 39 Y. Im Falle von 42 Mo wurde diese Linie schon von Thibaud[2]) bei seiner Prüfung der Plangittermethode nachgewiesen. Neben dieser Linie wurden von Prins und Takens bei einigen dieser Elemente noch einige schwächere Linien gefunden, die den Übergängen $M_{\mathrm{II}} M_{\mathrm{IV}}$ und $M_{\mathrm{III}} M_{\mathrm{IV,\,V}}$ zugeschrieben wurden.

---

[1]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932; **77**, 795, 1932. — [2]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 9, 241, 1928.

Eine Übersicht über diese Meßergebnisse mit der Plangittermethode nebst den späteren von F. C. und L. P. Chalklin[1]) nach derselben Methode erhaltenen Resultaten ist in der Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1.

Messungen mit ebenen Gittern in der M-Reihe.

Th = J. Thibaud, Journ. de phys. **8**, 13, 447, 1927; C. R. **187**, 219, 1928; J. Thibaud u. A. Soltan, Journ. de phys. **8**, 6, 484, 1927.
Pr-Ta = J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932; **77**, 795, 1932.
Pr = J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933.
Ch = F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **16**, 363, 1933.
Co = J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930.

	$M_{IV,V}\,N_{II,III}$	$M_{II}\,M_{IV}$	$M_{III}\,M_{IV,V}$	
39 Y	92,79			Pr-Ta
40 Zr	81,12	69,53?	76,57?	Pr-Ta
42 Mo . . .	65,0			Th
42 Mo . . .	64,52			Co
42 Mo . . .	64,08	68,6	74,31	Ch
44 Ru . . .	52,18	61,4	67,7	Pr-Ta
45 Rh . . .	47,55	59,1	66,0	Pr-Ta
45 Rh . . .	47,37			Ch
46 Pd	43,48	55,4	62,7	Pr-Ta
46 Pd	43,46			Ch
47 Ag	39,76	53,95	60,35	Pr
47 Ag	39,68			Ch
48 Cd	36,75		58,8	Pr-Ta
50 Sn	31,26			Pr-Ta
51 Sb	28,76			

Im Falle von 40 Zr liegt wahrscheinlich eine fehlerhafte Deutung der Linien 69,53 und 76,57 vor. Für 42 Mo hat Thibaud eine Linie bei 54,9 und Chalklin noch zwei Linien bei 54,74 und 59,6 ausgemessen. Sämtliche dieser fünf Linien bei Mo waren schon von Cork[2]) gefunden.

Endlich ist zu erwähnen, daß Osgood[3]) [1927] mit der Konkavgittermethode einige wenige Linien gemessen hat. Sechs von diesen wurden der M-Reihe zugeschrieben, nämlich 38 Sr die Linien 86,9; 101,5 und 107,0 Å der Übergang $M_{IV,V}\,N_{II,III}$ und 150,5; 164; 215 der Übergang $M_{II,III}\,N_I$ bei bzw. Zn, Cu und Fe. Osgood sagt selbst, daß seine Ergebnisse allzusehr Bruchstücke sind und die Deutung zu unsicher, um eine nähere Diskussion zu gestatten.

[1]) F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **16**, 363, 1933. — [2]) J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930. — [3]) Th. H. Osgood, Phys. Rev. **30**, 567, 1927.

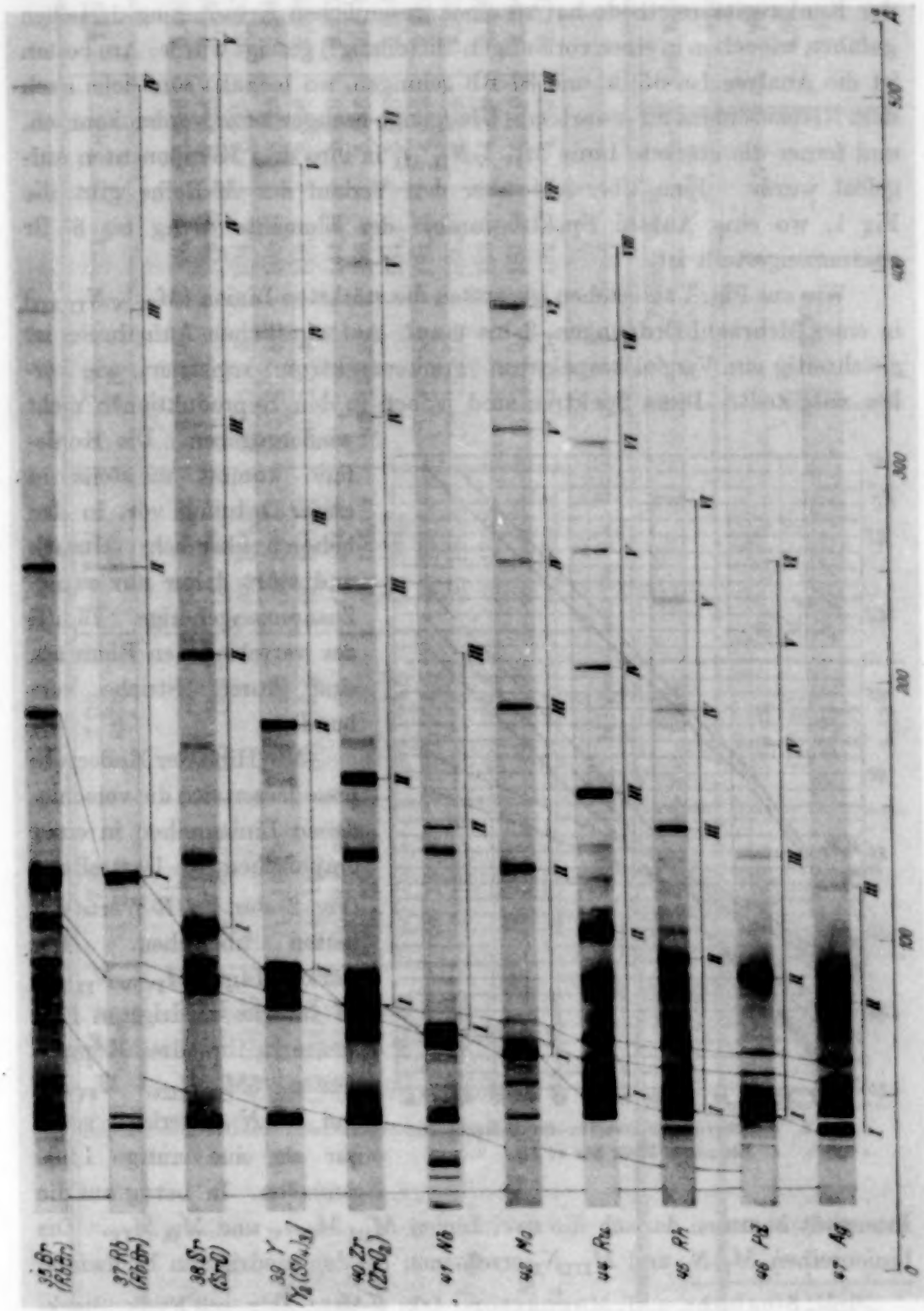


Fig. 1. Die M-Reihe der Elemente 35 Br bis 47 Ag.

2. Neue Ergebnisse. Übersicht. Die Untersuchung dieser Reihe mit der Konkavgittermethode hat zu einer wesentlichen Erweiterung derselben geführt, wie schon in einer vorläufigen Mitteilung[1]) gezeigt wurde. Am besten ist die Analyse bei 35 Br und 37 Rb gelungen, wo beinahe sämtliche nach dem Niveauschema zu erwartende Übergänge nachgewiesen werden konnten, und ferner die stärkste Linie $M_{IV,V}N_{II,III}$ in ihre drei Komponenten aufgelöst wurde. Eine Übersicht über den Verlauf der M-Reihe gibt die Fig. 1, wo eine Anzahl Spektrogramme der Elemente 47 Ag bis 35 Br zusammengestellt ist.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, treten die stärksten Linien ($M_{IV,V}N_{II,III}$) in einer Mehrzahl Ordnungen, 3 bis 9 auf. Auf sämtlichen Aufnahmen ist gleichzeitig ein Vergleichsspektrum (Funkenspektrum) registriert, wie vorher mitgeteilt. Diese Spektren sind jedoch in den Reproduktionen nicht wiedergegeben. Die Kohlelinie kommt meistens in erster Ordnung vor, in den höheren aber sehr schwach und stört daher nur wenig. Zusammengehörige Linien der verschiedenen Elemente sind durch Striche verbunden.

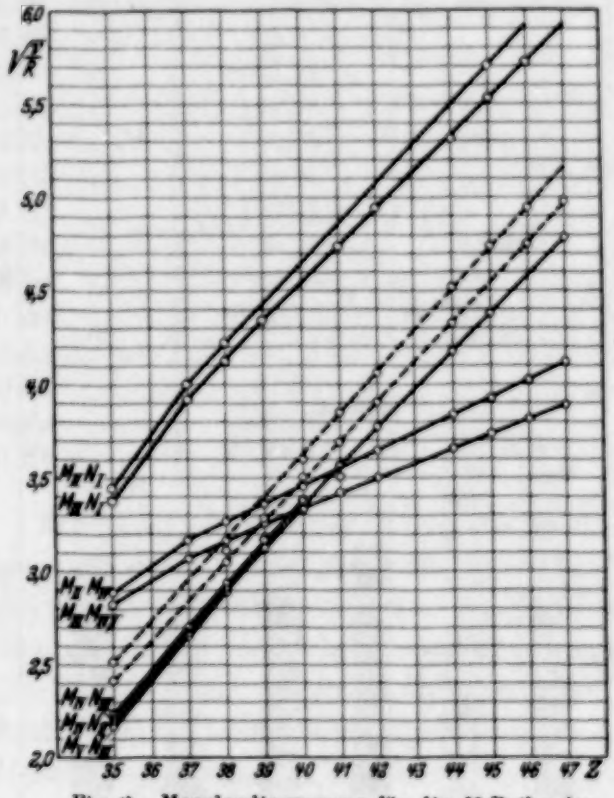


Fig. 2. Moseleydiagramme für die M-Reihe der Elemente 35 Br bis 47 Ag.

Mit Hilfe der Meßergebnisse lassen sich die verschiedenen Linienreihen in einer graphischen Darstellung (Fig. 2) der $\sqrt{\nu/R}$-Werte am besten übersehen. Die stärkste Linie ($M_{IV,V}N_{II,III}$) ist für die niedrigsten Elemente in ihre drei Komponenten ($M_{IV}N_{III}$, $M_{IV}N_{II}$ und $M_{V}N_{III}$) zerlegt, sonst nur als eine einzige Linie gemessen. In bezug auf die Intensität kommen danach die zwei Linien $M_{III}M_{IV,V}$ und $M_{II}M_{IV}$. Die Linienreihen $M_{II}N_{I}$ und $M_{III}N_{I}$ erscheinen bei den niedrigeren Elementen

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik, Stockholm (B) **24**, Nr. 4. 1933.

Tabelle 2. 35 Br.

	T 56 Rb Br	T 62 Rb Br	T 110 Rb Br	T 111 Rb Br	T 61 K Br	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{II}\,N_I$	(3) 76,82	(1) 76,98	(2) 76,71	(2) 76,72	(0) 77,08	76,86	11,856	3,443
$M_{III}\,N_I$	(1) 79,67	(1) 80,10	(1) 79,72	(1) 79,55		79,76	11,425	3,380
	(0) 104,06			(0) 104,2	(0) 104,4	104,2	8,745	2,957
$M_{II}\,M_{IV}$	(2) 109,62	(1) 109,31	(00) 109,2	(2) 109,51	(0) 109,41	109,41	8,329	2,886
$M_{III}\,M_{IV,\,V}$ . . .	(1) 114,04	(1) 113,74	(0) 113,5	(2) 113,97	(00) 113,4	113,8	8,008	2,830
$M_I\,M_{III}$	(0) 144,45	(00) 144,29		(1) 144,59		144,41	6,310	2,512
$M_I\,M_{II}$	(1) 156,15	(0) 155,85		(2) 156,09	(0) 156,29	156,1	5,838	2,416
	(1) 164,69	(0) 164,47	(00) 164,8	(1) 164,7		164,7	5,533	2,352
	(0) 184,78	(0) 184,48	(00) 184,6	(0) 184,58	(0) 184,59	184,61	4,936	2,222
$M_{IV}\,N_{III}$	(3) 186,97	(2) 187,0	(0) 186,90	(2) 186,8	(2) 187,16	186,97	4,874	2,208
	(0) 189,73		(0) 189,3	(0) 189,49		189,5	4,809	2,193
$M_{IV}\,N_{II}$	(3) 191,07	(1) 191,11	(0) 191,05	(3) 190,95	(3) 191,04	191,04	4,770	2,184
$M_V\,N_{III}$	(4) 192,64	(2) 192,67	(1) 192,53	(4) 192,48	(3) 192,54	192,57	4,732	2,175

Tabelle 3. Niveauwerte bei 35 Br.

	Frühere Werte		Neue Werte		Frühere Werte		Neue Werte
	Siegbahn	Coster			Siegbahn	Coster	
M_I	19,1	19,7	19,48	N_I		1,7	1,76
M_{II}	13,6	13,5	[13,60]	N_{II}	0,5		0,50
M_{III}			13,21	N_{III}			0,40
M_{IV}	5,4	5,9	5,27				
M_V			5,13				

mit genügender Intensität, bei den höheren dagegen war nur die letztere sicher meßbar. Neben diesen Linienreihen, deren Deutung als Diagrammlinien klar ist, finden sich noch zwei Linienreihen, die in der graphischen Darstellung gestrichelt gezeichnet sind. Die wahrscheinlichste Deutung dieser Linien geschieht wohl durch die Annahme, daß sie beim Übergang von einem äußeren (nicht vollbelegten) Niveau zu der $M_{IV,V}$-Gruppe entstehen. Die Niveaus, die den unter dieser Voraussetzung berechneten Werten (ν/R) entsprechen, sind vorläufig mit Y_I, Y_{II} usw. bezeichnet.

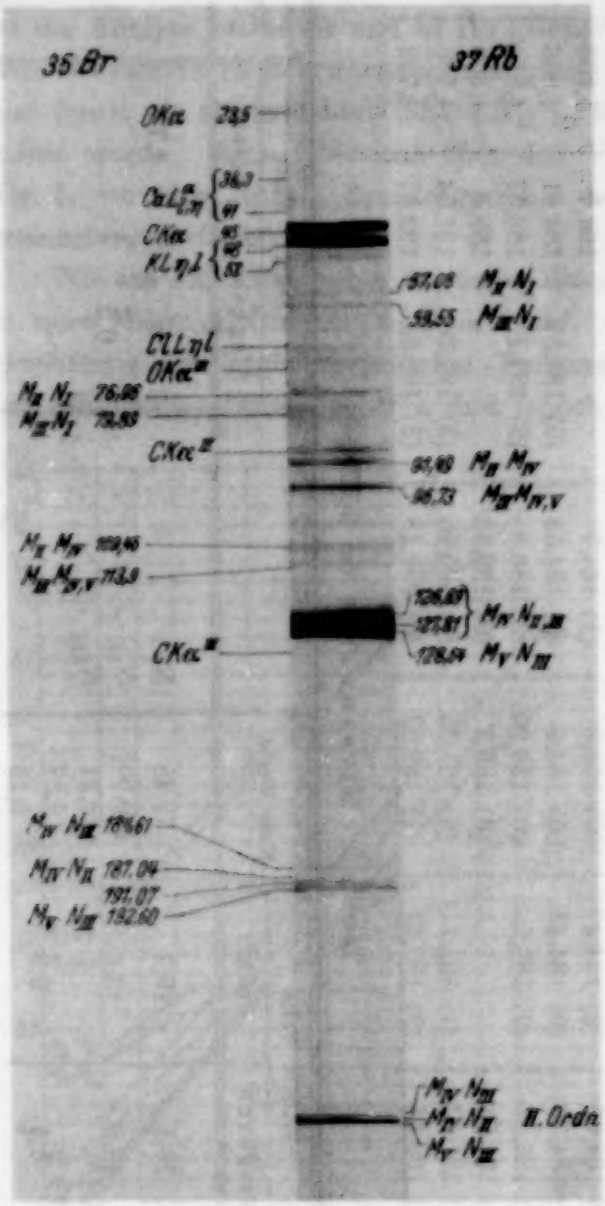


Fig. 3. Spektrogramm von RbBr im Wellenlängengebiet 20 bis 260 Å.

3. Ergebnisse bei den einzelnen Elementen. 35 Br. Das Br-Spektrum ist auf fünf Spektralplatten ausgemessen. Vier von diesen wurden mit RbBr, eine mit KBr an der Antikathode aufgenommen. Die Linien, welche sicher Brom angehören, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Außerdem sind einige Linien mitgenommen, deren Zugehörigkeit noch unsicher ist. Die Intensitätsangaben sind wie früher 00, 0, 1 bis 5. Die Platten T 56 und T 61 sind ohne Vergleichsspektren, T 62 mit dem Funkenspektrum Al—Al und T 110 sowie T 111 mit C_-—Be_+ als Vergleichsspektren aufgenommen.

Aus den ν/R-Werten der Linien lassen sich dann eine Anzahl der Energieniveaus des Br-Atoms (in den betreffenden Kristallgittern) be-

rechnen. Als Ausgangswerte bei dieser Berechnung verwenden wir im folgenden die neuen Werte der M-Niveaus, welche Ingelstam und Ray[1]) soeben publiziert haben. Da ihre Bestimmungen erst mit dem Element 37 Rb beginnen, müssen wir bei Br einen mehr willkürlichen Wert annehmen. Wir setzen dabei für M_{II} den Wert $\nu/R = 13{,}60$. Die gewählten Ausgangswerte sind im folgenden mit eckigen Klammern umgeben. Zum Vergleich werden noch die früheren Werte von Siegbahn[2]) und von Coster[3]) aufgeführt.

Die Identifikation der verschiedenen Spektrallinien ist aus Fig. 3 zu sehen. Dies Spektrogramm wurde mit Rb Br an der Antikathode erhalten und zeigt neben den Linien dieser zwei Elemente noch einige Fremdlinien (von O, Ca, C, K und Cl). Die Zugehörigkeit sämtlicher Linien ist in der Figur gezeigt, und zwar sind die Br-Linien links, die Rb-Linien rechts vermerkt.

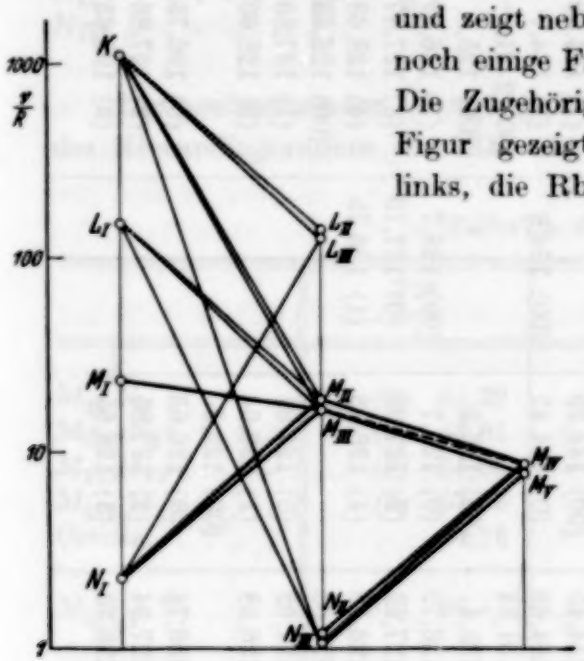


Fig. 4. Niveaudiagramme von 37 Rb. Neugefundene Übergänge, grobe Striche; früher bekannte K- und L-Übergänge, schwache Striche.

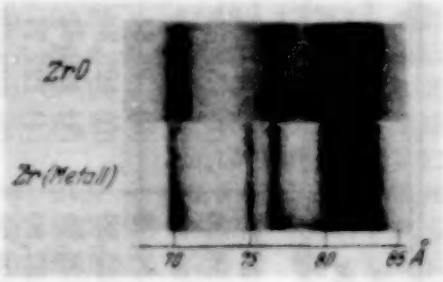


Fig. 5. Eine dreimalige Vergrößerung der Platten T 153 mit Zr O und T 152 mit Zr an der Antikathode.

37 Rb. Das Rb-Spektrum ist teils aus den schon erwähnten Platten von RbBr (T 56, T 62, T 110, T 111) teils noch von einem Spektrogramm mit RbCl an der Antikathode erhalten. Die Meßergebnisse sind aus Tabelle 4 zu ersehen.

Aus den ν/R-Werten lassen sich dann die M- und N-Niveaus berechnen (Tabelle 5), wobei als Ausgangswert der von Ingelstam und Ray bestimmte Energiewert von M_{II} ($\nu/R = 18{,}46$) gewählt worden ist.

---

[1]) E. Ingelstam u. B. B. Ray, ZS. f. Phys. **88**, 218, 1934. — [2]) Siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 346 ff. — [3]) D. Coster in Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Band II, S. 2058 ff.

Tabelle 4. 37 Rb.

	T 60 RbCl	T 56 RbBr	T 62 RbBr	T 110 RbBr	T 111 RbBr	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{II}\,N_I$	(0) 57,04	(1) 57,17	(00) 57,02	(00) 57,05	(0) 56,9	57,04	15,976	3,997
$M_{III}\,N_I$	(1) 59,61	(1) 59,46	(1) 59,59	(0) 59,35	(2) 59,39	59,48	15,321	3,914
$M_{II}\,M_{IV}$	(1) 91,51	(3) 91,43	(2) 91,54	(1) 91,55	(1) 91,5	91,51	9,958	3,156
$M_{III}\,M_{IV,\,V}$ . . .	(3) 96,58	(3) 96,78	(3) 96,84	(1) 96,68	(3) 96,69	96,71	9,423	3,070
	(1) 125,06	(2) 125,39	(0) 125,3	(1) 125,38	(2) 125,34	125,30	7,273	2,697
$M_{IV}\,N_{III}$	(1) 126,57	(2) 126,65	(1) 126,61	(1) 126,72	(2) 126,80	126,71	7,192	2,682
$M_{IV}\,N_{II}$	(4) 127,73	(4) 127,90	(4) 127,77	(3) 127,83	(4) 127,90	127,84	7,128	2,670
$M_V\,N_{III}$	(5) 128,58	(5) 128,76	(5) 128,68	(5) 128,70	(5) 128,79	128,66	7,083	2,661
$M_I\,M_{III}$	(00) 144,29	(0) 144,45	(00) 144,29		(1) 144,59	144,41	6,310	2,512
		(1) 164,69	(0) 164,47	(00) 164,8	(1) 164,7	164,7	5,533	2,352
		(0) 2·91,34			(00) 2·91,2			
	(00) 2·125,61	(0) 125,4	(00) 125,2		(00) 125,5			
	(0) 2·126,77	(1) 126,72	(0) 126,7	(00) 126,7	(1) 126,67			
	(2) 2·127,81	(3) 127,82	(2) 127,92	(0) 127,79	(3) 127,87			
	(4) 2·128,62	(4) 128,59	(4) 128,63	(1) 128,75	(4) 128,63			
	3· —	(00) 126,83			(00) 126,69			
	(0) 3·127,77	(1) 127,92	(0) 127,81		(1) 127,85			
	(1) 3·128,61	(2) 128,68	(1) 128,64		(2) 128,60			
	4· —		(00) 125,2					
	(0) 4·126,62	(0) 126,76	(0) 126,63		(0) 126,75			
	(2) 4·127,89	(2) 127,94	(2) 127,85		(2) 127,83			
	(4) 4·128,71	(4) 128,70	(3) 128,65		(3) 128,63			

Tabelle 5. Niveauwerte bei 37 Rb.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I		24,0		24,11
M_{II}	18,2	18,2	18,46	[18,46]
M_{III}	17,4	17,6	17,74	17,80
M_{IV}		8,4		8,50
M_V				8,39
N_I		2,4		2,48
N_{II}	0,9	1,5	1,25	1,37
N_{III}				1,31

Die neubestimmten Übergänge bedeuten eine wesentliche Erweiterung des Niveaudiagrammes von Rb, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist.

Tabelle 6. 38 Sr.

	T 53 SrO	T 128 SrO	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{II}N_I$	(2) 51,29	(0) 51,35	51,32	17,757	4,214
$M_{III}N_I$	(2) 53,61	(1) 53,6	53,61	16,998	4,123
$M_{II}M_{IV}$	(3) 86,06	(2) 85,85	85,93	10,605	3,257
$M_{III}M_{IV,V}$	(4) 91,56	(2) 91,27	91,38	9,972	3,158
Grenze	94,16		94,16	9,678	3,111
		(0) 94,6	94,6	9,63	3,104
$M_{IV,V}Y_I$	(2) 96,4	(1) 96,34	96,37	9,456	3,075
		(0) 97,9	97,9	9,31	3,051
Abgrenzung	98,6		98,6	9,24	3,040
	(2) 106,73	(1) 106,81	106,77	8,535	2,921
$M_{IV}N_{II,III}$	(5) 108,8	(5) 108,43	108,06	8,433	2,904
$M_V N_{III}$			108,70	8,383	2,895
	(2) 2· 85,95	(00) 2· 85,85			
	(2) 2· 91,37	(00) 2· 91,3			
	(1) 2·107,10				
Grenze	2·107,69				
	(4) 2·108,08	(1) 2·108,01			
	(4) 2·108,80	(3) 2·108,64			
	(1) 3·108,2				
	(1) 3·108,81				
	(1) 4·108,08	(0) 4·108,02			
	(3) 4·108,74	(1) 4·108,59			
	(1) 5·108,11	(00) 5·108,04			
	(2) 5·108,77	(0) 5·108,70			

38 Sr. Von Strontium sind zwei Spektrogramme mit SrO an der Antikathode aufgenommen und ausgemessen. Die stärkste Linie, $M_{IV}N_{II,III}$, welche in fünf Ordnungen meßbar ist, läßt sich hier nicht in ihre beiden Komponenten zerlegen. Bemerkenswert ist das Aussehen der Linie bei 96 Å; diese Linie zeigt gegen kurze Wellen eine ziemlich scharfe Abgrenzung bei 94,16 Å und dann eine breite Struktur mit einem Hauptmaximum bei 96,37 Å. Wahrscheinlich hat man es hier mit einem Übergang aus der Valenzelektronenschicht (Energiebreite dann etwa 6,0 Volt) zu tun. Man kann auch vermuten, daß die $M_{IV,V}$-Niveau als Endniveau anzunehmen ist. Bei den höheren Elementen findet man im allgemeinen, wie aus der graphischen Darstellung (Fig. 2) zu sehen ist, zwei Linien, die auf zwei Moseley-Geraden liegen (gestrichelte Linien in der Figur). Eine von diesen Linien paßt gut mit der zuletzt erwähnten Linie bei Sr zusammen, die andere wird durch die $M_{III}M_{IV,V}$-Linie verdeckt. Für diese Linien nehmen wir vorläufig die Deutung an, daß es sich um Übergänge von äußeren Niveaus, die wir mit Y_I, Y_{II} bezeichnen, zu dem $M_{IV,V}$-Niveau handelt.

Die für 38 Sr gefundenen Wellenlängen sind in der Tabelle 6 zu finden, die aus den ν/R-Werten berechneten Energieniveaus in Tabelle 7.

Tabelle 7. Niveauwerte bei 38 Sr.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	26,2	26,7		
M_{II}	20,4	21,0	20,77	[20,77]
M_{III}	19,6	20,2	19,98	20,01
M_{IV}	9,7	10,2		10,16
M_V				10,04
N_I	2,5	3,2		3,01
N_{II}	1,3	1,9	1,64	1,73
N_{III}				1,66
Y_I				0,58

39 Y. Zwei Spektrogramme, aufgenommen mit Y_2O_3 bzw. $Y_2(SO_4)_3$ an der Antikathode, wurden ausgemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8; die berechneten Niveauwerte in Tabelle 9.

40 Zr. Zirkon wurde teils als Oxyd teils als Element (Metallblech) untersucht. Eine dreifache Vergrößerung der M-Gruppe ist in Fig. 5 wiedergegeben. Es ist bemerkenswert, daß die starke Linie bei ZrO mit

Tabelle 8. 39 Y.

	T 63 Y_2O_3	T 100 $Y_2(SO_4)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{III}\,N_I$	(0) 48,5	(1) 48,5	48,5	18,79	4,335
$M_{II}\,M_{IV}$	(2) 81,5	—*)	81,5	11,18	3,344
	(00) 84,5	(0) 85,1	85,0	10,72	3,274
$M_{III}\,M_{IV,V}$ . .	(1) 86,2	(3) 86,53	86,5	10,54	3,246
			92,3	9,87	3,142
$M_{IV,V}\,N_{II,III}$.	(4) 93,47	(5) 93,82	93,6	9,74	3,120
	(1) 2·81,4	—*)			
	(0) 2·84,9	—**)			
	(1) 2·86,4	(1) 2·86,5			
	(0) 2·92,31	—**)			
	(3) 2·93,56	(4) 2·93,65			
	(1) 3·93,45	(2) 3·93,70			
	(2) 4·93,63	(3) 4·93,68			
	(2) 5·93,54	(3) 5·93,76			
		(1) 6·93,57			

*) Gestört durch S-Linien.
**) Die Platte ist dort beschädigt.

Tabelle 9. Niveauwerte bei 39 Y.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	30,3	29,2		
M_{II}	24,2	22,8	23,02	[23,02]
M_{III}	23,3	22,0	22,13	[22,13]
M_{IV}	13,0	11,7		11,84
M_V				11,59
N_I	4,7	3,5		3,34
N_{II}	2,9	1,6	1,93	1,85
N_{III}				

der Wellenlänge 70,4 beim Metall das charakteristische Aussehen eines Überganges von der Leitungselektronenschicht bekommt, d. h. scharfe Abgrenzung gegen kurze Wellen und kontinuierliches Abfallen gegen lange Wellen. Für die Linienkante ergibt sich der Wert $\nu/R = 18{,}15$. Unter Bezugnahme auf die Tabelle 11 findet man daher, daß als inneres Niveau nur $M_{IV,V}$ in Frage kommt. Die Übereinstimmung dieser direkten Bestimmung des Niveauunterschiedes zwischen der äußeren Elektronengrenze (der Leitungselektronen) und dem $M_{IV,V}$-Niveau mit den in Tabelle 11

Tabelle 10. 40 Zr.

	T 54 ZrO	T 151 ZrO	T 153 ZrO	T 149 Zr	T 152 Zr	λ	v/R	$\sqrt{v/R}$
Grenze				69,26	69,3	69,3	13,15	3,626
$M_{IV,V}\ Y_{II}$ Max. .	(4) 70,70	(3) 70,25	(4) 70,3		(Zr O)	70,4	12,94	3,598
Abgrenzung . . .				71,4	71,2	71,3	12,78	3,575
$M_{IV,V}\ Y_{I}$	(2) 75,15	(2) 74,69	(3) 74,8	(2) 74,76	(2) 75,24	75,0	12,15	3,486
$M_{II}\ M_{IV}$	(3) 77,1	(3) 76,4	(4) 76,4	(2) 76,31	(2) 76,9	76,6	11,90	3,449
		(1) 80,31	(3) 80,15	(2) 80,22		80,34	11,343	3,368
$M_{IV}\ N_{II,III}$ . . .	(5) 81,90	(5) 81,5	(5) 81,4	(5) 81,42	(5) 81,8	81,71	11,152	3,339
$M_{III}\ M_{IV,V}$ . . .								
	(0) 2·70,4		(2) 2·70,35					
	(00) 2·74,86		(0) 2·74,90	(1) 2·75,03	(0) 2·75,03			
	(1) 2·76,7		(2) 2·76,55	(0) 2·76,6	(1) 2·76,60			
	(1) 2·80,3		(2) 2·80,39	(1) 2·80,44	(1) 2·80,52			
	(5) 2·81,74	(3) 2·81,65	(5) 2·81,7	(5) 2·81,78	(5) 2·81,72			
			(00) 3·80,4					
	(4) 3·81,65	(0) 3·81,63	(4) 3·81,64	(3) 3·81,71	(4) 3·81,72			
	(3) 4·81,72		(3) 4·81,71	(2) 4·81,74	(3) 4·81,74			
	(3) 5·81,63		(4) 5·81,66	(3) 5·81,71	(4) 5·81,73			
	(3) 6·81,72		(3) 6·81,69	(2) 6·81,73	(2) 6·81,73			
			(0) 7·81,73					

unter Verwendung der Messungen in der K-Reihe festgelegten Niveauwertenskale ist überraschend gut. Aus den angenäherten Messungen der Breite der Linie $\lambda = 69{,}3$ bis 70,3 oder $\Delta\, \nu/R = 0{,}37$ erhalten wir ferner eine Schätzung des Energiebereichs der Leitungselektronen. In Volt ergibt sich der Wert $\sim 5{,}0$.

Die Spektrogramme in Fig. 5 zeigen noch den wesentlichen Einfluß der Kristallbindungskräfte auf das Aussehen der Röntgenspektren im ultraweichen Gebiete.

Die Meßergebnisse und daraus berechneten Niveauwerte folgen in den Tabellen 10 und 11.

Tabelle 11. Niveauwerte bei 40 Zr.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_{I}	31,8	31,8		
M_{II}	25,4	26,5	25,44	[25,44]
M_{III}	24,4	25,5	24,43	[24,43]
M_{IV}	13,5	13,4		13,54
M_{V}	13,3			13,28
N_{I}	3,8	3,8		
$N_{\mathrm{II,\,III}}$	2,1	3,4	2,16	2,13
$N_{\mathrm{IV,\,V}}$	0,3	0,3		
Y_{I}				1,13
Y_{II} (Oxyd) . . .				0,36

41 Nb. Niob wurde als Element untersucht. Eins von den Spektrogrammen ist sehr linienreich; doch ist es fraglich, ob alle diese Linien wirklich zu Nb gehören. Es ist unsere Absicht, diesen Stoff noch weiter zu untersuchen. Es folgen hier die Meßergebnisse in Tabelle 12 und die berechneten Niveauwerte in Tabelle 13.

42 Mo. Das Molybdänspektrum ist auf zwei Platten ausgemessen, in beiden Fällen wurde ein Metallblech aus Mo als Antikathode benutzt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt, die daraus berechneten Niveauwerte in Tabelle 15.

44 Ru. Ruthenium wurde als Element untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 16 und 17.

45 Rh. Von Rhodium wurden drei Spektrogramme aufgenommen in allen Fällen mit metallischem Rh an der Antikathode. Die Meßergebnisse und die berechneten Niveauwerte finden sich in den Tabellen 18 und 19. Die Linie $M_{\mathrm{IV,\,V}}\, Y_{\mathrm{I}}$ wird durch die Kohlelinie gestört und ist darum nicht gemessen.

Tabelle 12. 41 Nb.

	T 132 Nb	T 64 Nb	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Nb?	(3) 27,52		27,42	33,23	5,765
Nb?	(2) 32,8	(0) 32,5	32,7	27,9	5,279
$M_{III}N_I$	(2) 40,72	(0) 40,56	40,7	22,39	4,732
Nb?	(1) 50,06		50,06	18,20	4,267
	(1) 2·27.4				
Nb?	(0) 58,1		58,2	15,66	3,957
$M_{IV,V}Y_{II}$	(0) 61,76		61,76	14,755	3,841
Nb?	(3) 64,08	(1) 64,3	64,1	14,22	3,771
$M_{IV,V}Y_I$	(5) 67,1	(3) 67,20	67,17	13,567	3,683
			67,81	13,439	3,666
$M_{IV,V}N_{II,III}$	(5) 72,08	(4) 72,16	72,13	12,634	3,554
$M_{II}M_{IV}$	(1) 73,99		73,99	12,316	3,509
$M_{III}M_{IV,V}$	(0) 78,21		78,21	11,652	3,414
	(0) 3·27,33				
Pb?	(0) 102,07		102,07	8,928	2,988
Pb?	(1) 104,05		104,05	8,758	2,959
	(0) 108,47		108,47	8,401	2,898
	(0) 4· 27,45				
	(00) 2· 58,3				
	(0) 2· 64,0				
	(2) 2· 67,13				
	(1) 2· 67,81				
	(4) 2· 72,17	(2) 2·72,15			
	(0) 3· 67,27				
	(0) 2·102,3				
	(1) 3· 72,13	(0) 3·72,3			

Tabelle 13. Niveauwerte bei 41 Nb.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	34,7	34,8		
M_{II}	28,1	28,4	28,11	
M_{III}	26,9	27,3	26,91	[26,91]
M_{IV}	15,4	15,4		15,26
M_V	15,2	15,3		
N_I	4,3	4,4		4,52
$N_{II,III}$	2,5	3,2	2,58	2,63
$N_{IV,V}$	0,3	0,4		
Y_I				1,70
Y_{II}				0,50

Tabelle 14. 42 Mo.

	T 129 Mo	T 49 Mo	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{III}\,N_I$	(1) 37,47	(1) 37,15	37,3	24,43	4,943
$M_{IV,\,V}\,Y_{II}$ . . .	(3) (54,61)	(3) (55,01)	54,76	16,64	4,079
			55,3	16,48	4,059
$M_{IV,\,V}\,Y_I$ . . .	(2) 59,72	(1) 60,16	59,8	15,24	3,904
$M_{IV,\,V}\,N_{II,\,III}$.	(5) 64,2	(5) 64,52	64,35	14,16	3,763
$M_{II}\,M_{IV}$	(2) 68,56	(1) 69,01	68,8	13,25	3,639
$M_{III}\,M_{IV,\,V}$ . .	(3) 74,60	(2) 74,72	74,7	12,20	3,493
	(2) 2·54,72	(1) 2·54,80			
	(0) 2·55,26	(0) 2·55,37			
	(1) 2·59,8	(1) 2·59,82			
	(5) 2·64,29	(5) 2·64,40			
	(00) 2·66,8				
	(1) 2·68,79				
	(2) 2·74,68	(1) 2·74,80			
	(1) 3·54,76	(0) 3·54,78			
	(0) 3·55,3				
	(0) 3·59,8				
	(5) 3·64,33	(5) 3·64,39			
	(00) 3·68,9				
	(0) 3·74,8				
	(4) 4·64,31	(4) 4·64,32			
	(4) 5·64,34	(4) 5·64,41			
	(5) 6·64,35	(3) 6·64,39			
	(3) 7·64,31	(3) 7·64,36			
	(2) 8·64,31	(1) 8·64,42			
	(0) 9·64,36				

Tabelle 15. Niveauwerte bei 42 Mo.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	37,5	37,3		
M_{II}	30,5	31,1	30,47	[30,47]
M_{III}	29,2	29,8	29,17	[29,17]
M_{IV}	17,3	17,1		17,22
M_V	17,1	16,9		16,97
N_I	5,1	4,7		4,74
$N_{II,\,III}$	2,9	3,3	2,88	2,81
$N_{IV,\,V}$	0,4	0,2		
Y_I				1,73
Y_{II}				0,33

Tabelle 16. 44 Ru.

	T 133 Ru	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{II}N_I$?. . . .	(1) 32,3	32,3	28,21	5,311
$M_{IV,V}Y_{II}$. . .	(4) 44,81	44,76*)	20,36	4,512
$M_{IV,V}Y_I$ . . .	(1) 48,95	48,95	18,616	4,315
$M_{IV,V}N_{II,III}$.	(5) 52,4	52,32	17,417	4,173
$M_{II}M_{IV}$ . . .	(3) 62,23	62,21	14,648	3,827
$M_{III}M_{IV,V}$ . .	(4) 68,41	68,34	13,334	3,652
	(2) 2·44,71			
	(5) 2·52,23			
	(2) 2·62,20			
	(2) 2·68,26			
	(5) 3·52,31			
	(0) 3·62,2			
	(4) 4·52,30			
	(4) 5·52,30			
	(3) 6·52,32			
	(1) 7·52,34			
	(1) 8·52,33			

*) Wird ein wenig durch C $K\alpha$ gestört.

Tabelle 17. Niveauwerte bei 44 Ru.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	43,0	43,1		
M_{II}	35,7	36,3	35,87	[35,87]
M_{III}	34,1	34,7	34,15	[34,15]
M_{IV}	21,0	21,1		21,22
M_V	20,7	20,8		20,82
N_I	5,5	5,7		5,94
$N_{II,III}$	3,3	3,9	3,41	3,40
$N_{IV,V}$	0,2	0,5		
Y_I				2,20
Y_{II}				0,46

46 Pd. Von Palladium wurde ein Spektrogramm aufgenommen und ausgemessen. Als Verunreinigung erschienen zwei Linien von Rh und Ru. Die Pd-Linie $M_{IV,V}N_{II,III}$ ist durch die Kohlelinie gestört und wurde deswegen nicht gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 20 und 21 zusammengestellt.

Tabelle 18. 45 Rh.

	T 55 Rh	T 108 Rh	T 135 Rh	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{II}N_I$			(0) 27,95	27,95	32,60	5,710
$M_{III}N_I$			(0) 29,79	29,79	30,59	5,531
$M_{IV,V}Y_{II}$ . .	(1) 40,9	(2) 40,63	(2) 40,79	40,78	22,35	4,728
$M_{IV,V}N_{II,III}$	(4) 47,9	(5) 47,5	(5) 47,57	47,59	19,15	4,376
$M_{II}M_{IV}$ . . .	(2) 59,40	(3) 59,21	(3) 59,15	59,3	15,37	3,920
$M_{III}M_{IV,V}$.	(2) 65,68	(3) 65,56	(4) 65,38	65,6	13,89	3,727
Cl?		(0) 67,5	(1) 67,24	67,35	13,53	3,678
			(0) 2·40,79			
Rh?	(2) 83,99	(2) 83,5	(1) 83,8	83,8	10,87	3,297
	(4) 2·47,61	(4) 2·47,59	(5) 2·47,56			
			(1) 2·52,24			
	(1) 2·59,47	(0) 2·59,3	(1) 2·59,36			
			(2) 2·65,61			
	(3) 3·47,67	(3) 3·47,59	(4) 3·47,59			
	(0) 2·83,80					
	(2) 4·47,65	(2) 4·47,6	(3) 4·47,56			
			(00) 3·65,6			
	(2) 5·47,56	(2) 5·47,58	(2) 5·47,61			
	(1) 6·47,68	(1) 6·47,57	(1) 6·47,60			
	(0) 7·47,69					

Tabelle 19. Niveauwerte bei 45 Rh.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	45,6	46,2		
M_{II}	37,8	38,8	38,31	[38,31]
M_{III}	36,0	37,0	36,45	[36,45]
M_{IV}	22,4	22,9		22,94
M_V	22,0	22,6		22,56
N_I	5,4	5,9		5,78
$N_{II,III}$	3,0	4,2	3,44	3,41
$N_{IV,V}$		0,3		
Y_I				
Y_{II}				0,21

47 Ag. Das Spektrum des Silbers ist auf drei Platten ausgemessen. In allen Fällen diente ein Silberblech als Antikathode bei der Aufnahme. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 22 und 23.

Tabelle 20. 46 Pd.

	T 136 Pd	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{III}N_I$	(00) 27,8	27,8	32,8	5,725
$M_{IV,V}Y_{II}$ . . .	(1) 37,35	37,35	24,40	4,939
$M_{IV,V}Y_I$	(00) 40,44	40,44	22,534	4,747
$M_{II}M_{IV}$	(3) 56,36	56,38	16,163	4,020
$M_{III}M_{IV,V}$ . .	(3) 62,82	62,83	14,504	3,808
	(0) 2·42,8			
	(0) 2·56,4			
	(1) 2·62,85			
	(0) 3·42,83			
	(00) 3·63,0			

Tabelle 21. Niveauwerte bei 46 Pd.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray	
M_I	49,9	49,5		
M_{II}	41,9	41,4	41,29	[41,29]
M_{III}	39,8	39,4	39,20	[39,20]
M_{IV}	25,6	25,0		25,13
M_V	25,2	24,7		24,70
N_I	6,9	6,3		6,4
$N_{II,III}$	4,4	3,9	3,78	
$N_{IV,V}$	0,7	0,2		
Y_I				2,17
Y_{II}				0,30

Auf den meisten Spektrogrammen ist bei etwa 114 Å eine mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionslinie. Sehr deutlich ist dies z. B. aus den Spektrogrammen von 44 Ru und 45 Rh in Fig. 1, sowie auf den photometrischen Registrierungen (Fig. 8) bei 58 Ce, 59 Pr und 60 Nd zu sehen. Es ist möglich, daß diese Absorption der N_I von Ag zuzuschreiben ist, und also durch die Eigenabsorption des Silbers in der photographischen Schicht entsteht. Gegen diese Annahme spricht allerdings der Umstand, daß die N_I-Absorption ziemlich schwach sein muß, und ferner, daß die Lage und das Aussehen der Kante nicht sehr gut damit verträglich ist. Eine andere Deutung dieser Absorptionslinie als von der Si-Absorption in dem Glasgitter stammend, ist auch zu berücksichtigen. Die letztere Erklärung kann durch Vergleichsaufnahmen mit Metallgittern geprüft werden.

Tabelle 22. 47 Ag.

	T 50 Ag	T 138 Ag	T 142 Ag	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{IV,V}\,Y_I$? . .		(2) 36,83		36,83	24,74	4,974
$M_{IV,V}\,N_{II,III}$	(4) 39,83	(5) 39,9	(5) 39,8	39,79	22,90	4,785
Pt?		(1) 51,08	(0) 51,2	51,1	17,83	4,223
$M_{II}\,M_{IV}$ . . .	(0) 54,21	(3) 54,09	(3) 54,1	54,1	16,84	4,104
$M_{III}\,M_{IV,V}$.	(2) 60,62	(3) 60,57	(3) 60,6	60,6	15,04	3,878
	(0) 2·39,85	(4) 2·39,8	(3) 2·39,8			
N_I-Grenze? . .	114,3			114,3	7,973	2,824
		(0) 2·54,0				
	(0) 3·39,7	(2) 3·40,0	(2) 3·39,7			
	(1) 2·60,7	(2) 2·60,0	(2) 2·60,4			
		(1) 4·39,7	(0) 4·39,7			
		(0) 5·39,8				
		(00) 6·39,7				

Tabelle 23. Niveauwerte bei 47 Ag.

	Frühere Werte			Neue Werte
	Siegbahn	Coster	Ingelstam-Ray interpol.	
M_I	54,7	52,8		
M_{II}	46,1	44,8	44,57	[44,57]
M_{III}	43,7	42,6	42,21	[42,21]
M_{IV}	29,2	27,4		27,73
M_V	28,8	27,0		27,17
N_I	8,7	6,9		
$N_{II,III}$	5,9	4,7	4,45	4,27
$N_{IV,V}$	2,0	0,4		
Y_I				2,43

50 Sn. Wir erwähnen endlich eine Messung an Zinn, wo drei Linien bestimmt wurden.

Tabelle 24. 50 Sn.

	T 52 Sn	T 146 Sn	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$M_{IV,V}\,N_{II,III}$	(3) 31,22	(5) 31,33	31,23	29,18	5,402
$M_{II}\,M_{IV}$		(2) 47,3	47,3	19,27	4,390
$M_{III}\,M_{IV,V}$ . .	(0) 54,21	(3) 54,09	54,15	16,83	4,102
		(0) 2·31,15			

4. Zusammenstellung der Niveauwerte in der M-Reihe. Wir geben schließlich in Tabelle 25 eine Zusammenstellung der Niveauwerte für die Elemente 35 Br bis 47 Ag, wie sie durch die obigen Messungen ermittelt worden sind. Wie früher sind die Niveauwerte, welche als Ausgangswerte gedient haben, in Klammern gesetzt. Diese Werte stammen, außer bei 35 Br, von Ingelstam und Ray.

Tabelle 25.

	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{II}	N_{III}	Y_{I}	Y_{II}
35 Br	19,48	[13,60]	13,21	5,27	5,13	1,76	0,50	0,40	—	—
37 Rb	24,11	[18,46]	17,80	8,50	8,39	2,48	1,37	1,31	—	—
					$M_{IV,V}$		$N_{II, III}$			
38 Sr	—	[20,77]	20,01	10,16	10,04	3,01	1,73	1,66	0,58	—
39 Y	—	[23,02]	[22,13]	11,84	11,59	3,34	1,85		—	—
40 Zr	—	[25,44]	[24,43]	13,56	13,29	—	2,15		1,16	0,40
41 Nb	—	[28,11]	[26,91]	15,48	15,26	4,52	2,63		1,70	0,50
42 Mo	—	[30,47]	[29,17]	17,22	16,97	4,74	2,81		1,73	0,33
44 Ru	—	[35,87]	[34,15]	21,22	20,82	5,94	3,40		2,20	0,46
45 Rh	—	[38,31]	[36,45]	22,94	22,56	5,78	3,41		—	0,21
46 Pd	—	[41,29]	[39,20]	25,13	24,70	6,42	—		2,17	0,30
47 Ag	—	[44,57]	[42,21]	27,73	27,17	—	4,27		2,43	—

II. Die N-Reihe.

5. Ältere Untersuchungen. Man hat mehrmals versucht, mit der Kristallmethode Linien der *N*-Reihe zu finden. Mit Hilfe der bekannten Energieniveauwerte lassen sich ja die Lagen der Linien annähernd vorausberechnen, so daß die Aufmerksamkeit auf ganz bestimmte Stellen der Spektrogramme gerichtet werden konnte. Diese Versuche[1]) lieferten aber keine sicheren Ergebnisse, und bei den eingehenden Messungen mit verbesserter Methodik von E. Lindberg[2]) war es nicht möglich, die Existenz der vermuteten Linien zu bestätigen. Ebensowenig haben sich die mit Hilfe von organischen Kristallen registrierten, langwelligen Linien, welche höheren Reihen (*N*-, *O*-Reihen) zugeschrieben wurden, später bestätigen lassen.

Die mittels der Plangittermethode von Thibaud[3]) bei 79 Au bis 73 Ta gefundenen *N*-Linien, welche dem Übergang innerhalb der *N*-Schale

[1]) V. Dolejsek, ZS. f. Phys. **10**, 129, 1922; E. Hjalmar ebenda **15**, 65, 1923. — [2]) E. Lindberg, Dissertation Upsala 1931. — [3]) J. Thibaud, Journ. de phys. **8**, 484, 1927.

($N_{IV,V} N_{VI,VII}$) entsprechen, sind dagegen von mehreren Forschern[1]) verifiziert und genauer ausgemessen worden. Diese Reihe besteht aus zwei starken Komponenten, deren Wellenlängenwerte nach den genannten Autoren in Tabelle 26 zusammengestellt sind. Neben diesen Messungen wurden von Thibaud und del Rosario noch mittels der Plangittermethode bei 90 Th und 82 Pb einige Linien gefunden, welche *N*- und *O*-Reihen zugeschrieben wurden, die in der Tabelle 26 auch aufgeführt sind. Trotz der übereinstimmenden Befunde betreffend die Linien 64,5 und 68,1 bei Thibaud und del Rosario müssen wir auf Grund unserer Aufnahmen diese Linien oder wenigstens ihre Zugehörigkeit zu Th als sehr zweifelhaft bezeichnen. Auch hat Thibaud in spätere Publikationen[2]) diese Linien nicht aufgenommen.

Die einzigen vorliegenden Wellenlängenmessungen mittels Konkavgitter, welche diese höheren Reihen betreffen, sind die von Osgood, wo vier Linien bei 56 Ba als *N*-Linien gedeutet wurden. Auch diese Linien sind in der Tabelle 26 angegeben.

6. Neue Ergebnisse, Übersicht. Bei der hier ausgeführten Durchmusterung des ultraweichen Wellenlängengebietes wurden mehrere Linienreihen in verschiedenen Elementengebiete gefunden, deren Zugehörigkeit zur *N*-Reihe sichergestellt werden konnte. Neben den früher bekannten Übergängen innerhalb der *N*-Schale wurden verhältnismäßig starke Linien registriert, welche als Übergänge $N_{VI,VII} O_{IV,V}$ und $N_{IV,V} O_{II,III}$ gedeutet werden. Die ersterwähnte dieser Reihen wurde im Gebiete 92 U bis 81 Tl gefunden. Einige Spektrogramme, die diese Reihe zeigen, sind in Fig. 6 reproduziert. Die große Intensität, z. B. bei 90 Th geht daraus hervor, daß die Linien in neun Ordnungen gut sichtbar sind. Bei den nächstniedrigeren Elementen scheint die Intensität sehr stark abzufallen, wenigstens gelang es bis jetzt nicht, die Reihe bei 79 Au wiederzufinden.

Die andere der oben erwähnten *N*-Reihen zeigt einen sehr eigentümlichen Verlauf, wie aus der Zusammenstellung der Spektrogramme in Fig. 7 zu ersehen ist. Bei 55 Cs und 56 Ba tritt ein sehr intensives und scharfes Dublett (zusammen mit einer schwächeren Linie eigentlich ein Triplett) auf, das in zwei Ordnungen meßbar ist. Bei den nächstniedrigen Elementen (53 J, 52 Te) war es noch nicht möglich, diese Reihe wiederzufinden. Im Gebiete der nächsthöheren Elemente, d. h. der Gruppe der

---

[1]) C. del Rosario, Phys. Rev. **41**, 136, 1932; T. Magnusson, ZS. f. Phys. **79**, 161, 1932; F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **16**, 363, 1933. — [2]) J. Thibaud, Ann. Soc. Sci. de Bruxelles (B) **48**, 145, 1928.

seltenen Erden läßt sich zwar diese Reihe weiter verfolgen, besteht aber hier, wie Fig. 7 zeigt, aus breiten, verschwommenen Linien oder Bändern. Erst bei den höchsten Elementen, 63 Eu bis 67 Dy zieht sich die Schwärzung zu einer etwas breiten Linie zusammen. Eine Vorstellung von der Linienstruktur dieser Reihe bei den seltenen Erden erhält man aus den photo-

Tabelle 26.

Messungen mit ebenen Gittern in den N- und O-Reihen.

Th = J. Thibaud, Journ. de phys. **8**, 13, 447, 1927; C. R. **187**, 219, 1928; J. Thibaud u. A. Soltan, Journ. de phys. **8**, 6, 484, 1927.
Os = T. H. Osgood, Phys. Rev. **30**, 567, 1927.
Pr-Ta = J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932; **77**, 795, 1932.
Pr = J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933.
Ro = C. del Rosario, Phys. Rev. **41**, 136, 1932.
Ma = T. Magnusson, ZS. f. Phys. **79**, 161, 1932.
Ch = F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **16**, 363, 1933.

	$N_{IV}\,N_{VI}$	$N_V\,N_{VI,\,VII}$	
73 Ta	58,3	61,4	Th
73 Ta	58,3	61,3	Ro
73 Ta	58,1	61,0	Ma
73 Ta	57,70 warm	60,39 warm	Ch
73 Ta	(58,21) kalt	(60,52) kalt	Ch
74 W	56,0	59,1	Th
74 W	56,0	59,0	Ro
74 W	55,8	58,5	Ma
74 W	55,29 warm	58,09 warm	Ch
74 W	(55,65) kalt	(58,50) kalt	Ch
74 W	55,76	58,41	Pr
76 Os	51,8	54,6	Ma
77 Ir.	—	53,0	Ro
77 Ir.	50,1	52,8	Ma
77 Ir.	50,00	52,54	Pr-Ta
78 Pt	48,0	51,0	Th
78 Pt	48,0	50,9	Ma
78 Pt	47,95	50,74	Ch
79 Au	46,8	49,4	Th
79 Au	46,2	48,9	Ro
79 Au	46,8	49,4	Ma
80 Hg	43,6	46,4	Ro
81 Tl	—	46,6	Ma
82 Pb	84,2 = $N_{VI}\,O_{IV}$?,	102,3 = $O_I\,P_{II}$?,	104,8 = $O_I\,P_{III}$?	Ro
90 Th	50,3 = $N_{VII}\,O_V$?,	64,5 = $O_{II}\,P_I$?,	68,1 = $O_{III}\,P_I$?	Th
90 Th	50,4	64,5	68,3	Ro
56 Ba	75,7 = $N_{II}\,O_I$?,	154; 159,0;	160,1 = $N_{IV,\,V}\,O_{II,\,III}$?	Os

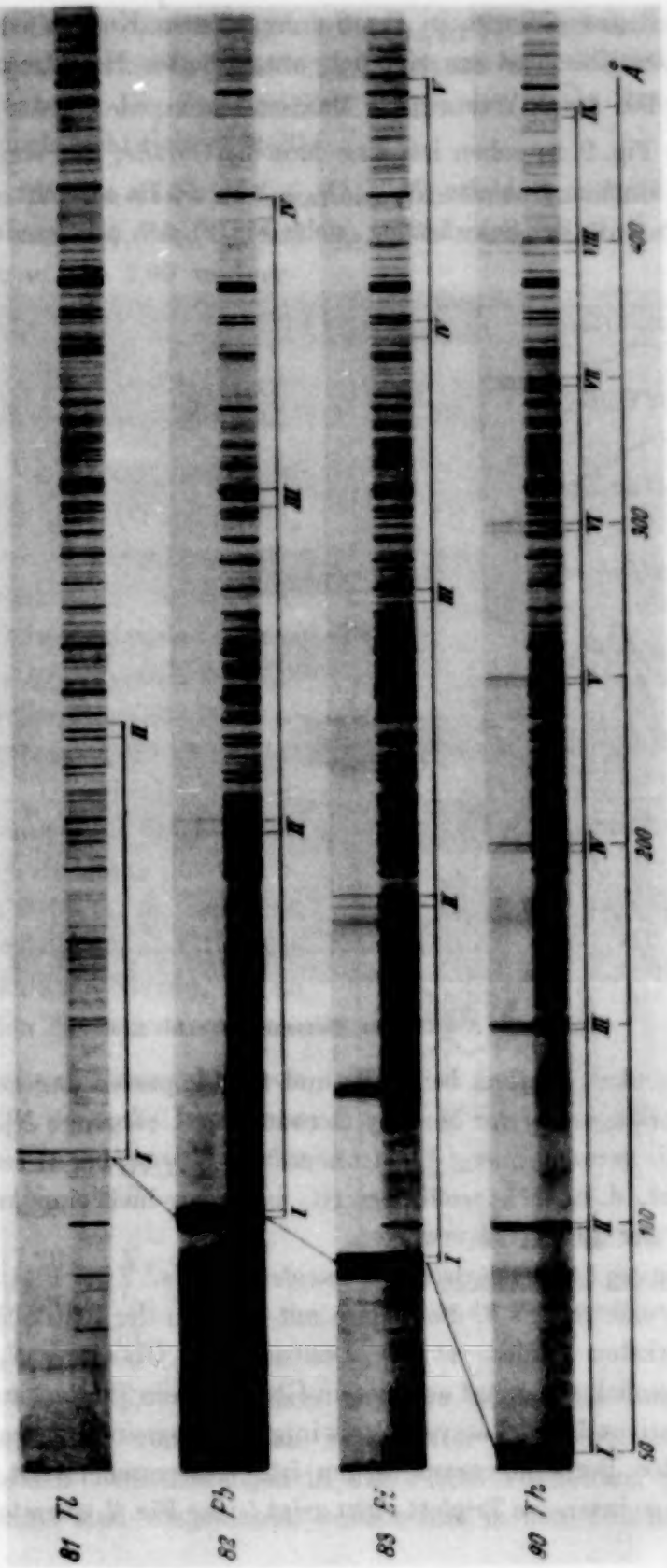


Fig. 6. Die N-Reihe der Elemente 81 Tl bis 90 Th und bei 90 Th die O-Reihe bei 174 Å.

metrischen Registrierungen in Fig. 8. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß bei jedem Element ein ziemlich ausgeprägtes Hauptmaximum vorhanden ist. Die $\sqrt{\nu/R}$-Werte dieser Maxima bilden, wie aus der graphischen Darstellung Fig. 9 zu sehen ist, eine Moseley-Gerade, die von den $\sqrt{\nu/R}$-Werten des starken Dubletts ($N_{IV,V}O_{II,III}$) bei 56 Ba ausgeht. Die an der kurzwelligen Seite der Schwärzung (siehe Fig. 8) sich erhebenden kleineren

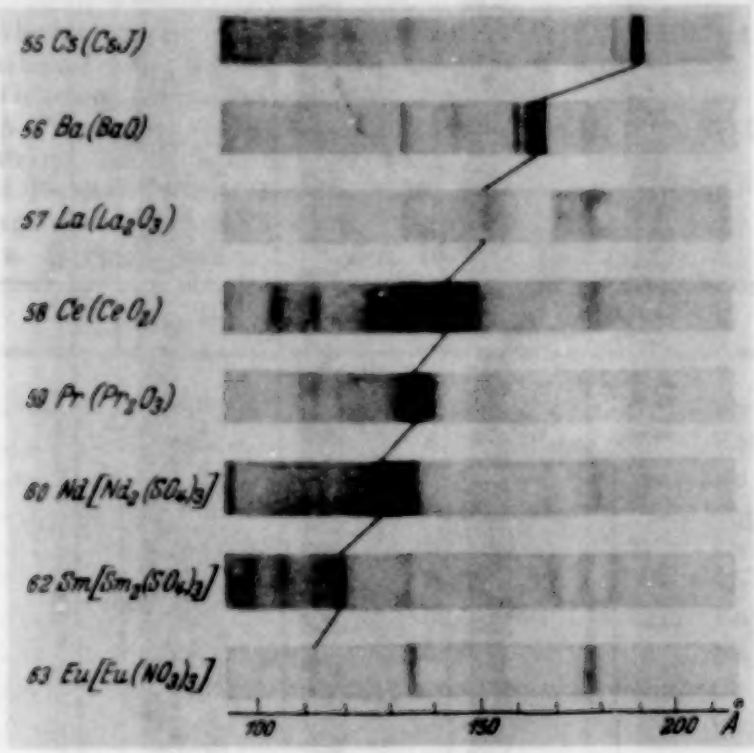


Fig. 7. Die N-Reihe der Elemente 55 Cs bis 63 Eu.

Maxima, besonders deutlich bei 59 Pr und 60 Nd, passen dagegen ziemlich gut in die Verlängerung der Moseley-Geraden der Übergänge $N_{IV,V}N_{VI,VII}$ hinein. Da die gerade (innere) Elektronenschale $N_{VI,VII}$ bei diesem Element im Aufbau ist, d. h. nicht vollbelegt ist, hat man hier eine komplizierte Multiplizität der Linien zu erwarten.

7. *Ergebnisse bei den einzelnen Elementen.* 55 Cs. Zwei Platten wurden ausgemessen, eine mit Cs J, die andere mit CsCl an der Antikathode. Für die drei stärksten Linien ist die Deutung als Übergang $N_{IV,V}O_{II,III}$ sehr wahrscheinlich. Man hat aus diesem Übergang ein Triplett zu erwarten, wobei ein relatives Intensitätsverhältnis in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befunde vorauszusagen ist. Überraschend ist, daß 53 J dies bei 55 Cs so intensive Triplett nicht zeigt (siehe Fig. 7, oberstes Spektro-

gramm, von Cs J). Zwar beginnt die $O_{II, III}$-Elektronenschale bei 53 J sich abzubauen, aber bei Cs J würde man doch mit einer vollbelegten Schale zu rechnen haben. Die Zugehörigkeit einiger der Linien dieser Spektrogramme ist noch nicht sichergestellt.

Aus den Werten von ν/R berechnen sich dann die relativen Energieniveauwerte von N_{IV}, N_V, O_{II} und O_{III}. Wir setzen willkürlich den Wert von N_{IV} zu $\nu/R = 5{,}80$ und erhalten so

$$N_{IV} = [5{,}80] \quad O_{II} = 0{,}97$$
$$N_V = 5{,}63 \quad O_{III} = 0{,}84.$$

56 Ba. Das Spektrum von Barium wurde mit Ba O und $BaSO_4$ aufgenommen. Im letzteren Falle stört gewissermaßen das S-Spektrum. Stark hervortretend ist das Triplett $N_{IV}O_{III}$, $N_{IV}O_{II}$, N_VO_{III}, dessen Aussehen ganz analog dem des entsprechenden Tripletts bei 55 Cs ist. Die beiden Linien $\lambda = 140{,}1$ und $\lambda = 144{,}5$ haben eine Frequenzdifferenz gleich derjenigen von N_{IV} und N_V und sind daher wahrscheinlich als Übergang von einem äußeren Niveau, Y_I, zu diesen beiden Niveaus zu deuten.

Die relativen Niveauwerte von N_{IV}, N_V, O_{II}, O_{III}, Y_I berechnen wir unter der Annahme der Werte von N_{IV}: $\nu/R = 7{,}20$.

$$N_{IV} = [7{,}20] \quad N_V = 7{,}01$$
$$O_{II} = 1{,}62 \quad O_{III} = 1{,}47$$
$$Y_I = 0{,}70.$$

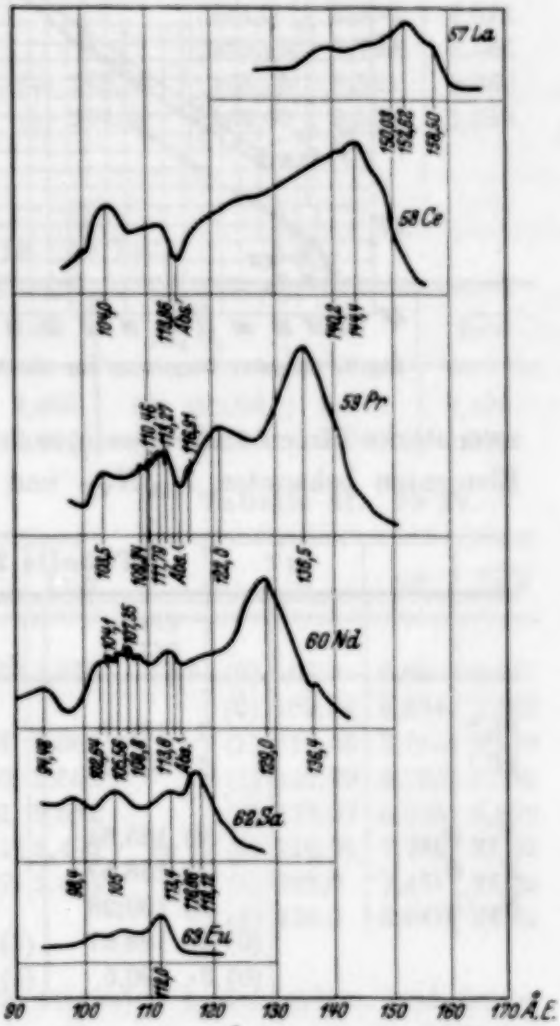


Fig. 8. Photometrische Registrierungen der N-Reihe der Elemente 57 La bis 63 Eu.

57 La bis 71 Cp. Wie schon erwähnt zeigen die seltenen Erden Schwärzungsbänder von ziemlich verwickelter Struktur, von denen die photometrischen Registrierungen in Fig. 8 eine Vorstellung geben sollen. Einige Maxima sind ausgemessen worden und in den Tabellen 29 bis 39

zusammengestellt. Das Hauptmaximum liegt, wie oben bemerkt, an einer Moseley-Geraden (siehe Fig. 9). Bei dem letzten Element, 71 Cp, sind

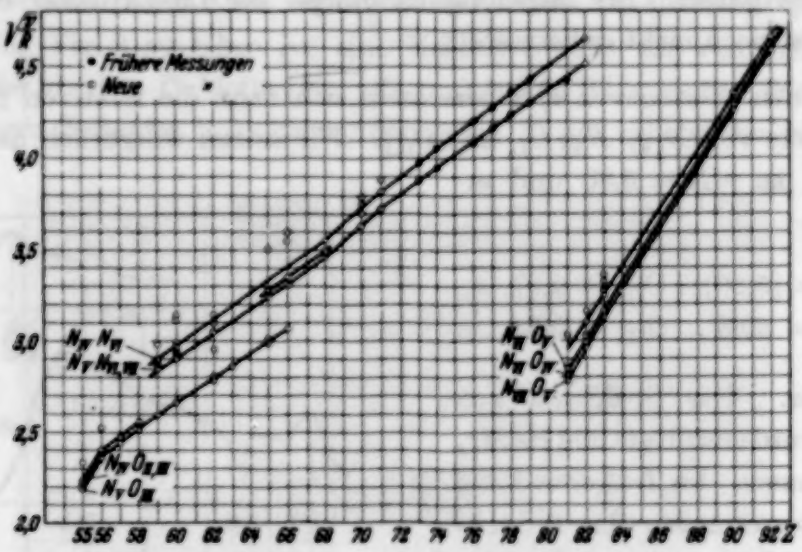


Fig. 9. Moseley-Diagramm für die N-Reihe der Elemente 55 Cs bis 92 U.

zwei starke Linien ausgemessen, welche sehr gut in die früher bei höheren Elementen bekannten $N_{IV}N_{VI}$- und $N_{V}N_{VI,VII}$-Reihen hineinpassen.

Tabelle 27. 55 Cs.

	T 91 Cs J	T 112 Cs Cl	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Pb?	(1) 102,7		102,7	8,873	2,979
Pb?	(1) 104,94		104,9	8,687	2,947
		(1) 168,8?	168,8?	5,399	2,324
$N_{IV}O_{III}$	(2) 183,81	(3) 183,85	183,8	4,958	2,227
$N_{IV}O_{II}$	(4) 188,57	(5) 188,54	188,60	4,832	2,198
$N_{V}O_{III}$	(5) 190,28	(5) 190,3	190,3	4,789	2,188
	(0) 2· 188,67	(1) 2· 188,6			
	(0) 2· 190,5	(1) 2·190,29			

81 Tl. Bei den höchsten Elementen, von 81 Tl an, haben wir, wie oben angegeben wurde, einige sehr starke Linien gefunden, welche aller Wahrscheinlichkeit nach als der Übergang $N_{VI,VII}O_{IV,V}$ gedeutet werden müssen. Für diese Annahme sprechen: relative Intensitäten der Komponenten, ihre Abstände und ihre Frequenzwerte. Eine Stütze für diese Annahme finden wir auch in dem Umstand, daß diese Niveaus hier bei den schwersten Elementen analog den Niveaus $N_{IV,V}O_{II,III}$ bei den Elementen,

Tabelle 28. 56 Ba.

	T 88 BaO	T 94 $BaSO_4$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Ba?	(3) 46,91	(0) 47,00	46,9	19,43	4,408
	(1) 2· 46,69				
	(1) 3· 46,7 / 140,1		140,1	6,504	2,550
	(1) 144,52		144,5	6,306	2,511
$N_{IV}O_{III}$	(2) 159,06		159,06	5,729	2,394
$N_{IV}O_{II}$	(4) 163,15	(4) 163,33	163,25	5,581	2,362
$N_{V}O_{III}$	(5) 164,54	(5) 164,84	164,60	5,536	2,353
	(0) 2·163,3				
	(1) 2·164,5				

Tabelle 29. 57 La.

	T 89 La_2O_3	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	T 89 La_2O_3	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	(0) 150,73	6,074	2,465	(0) 155,03	5,878	2,425
$N_{IV, V}O_{II, III}$	(2) 152,62	5,971	2,444	(1) 158,50	5,749	2,398

Tabelle 30. 58 Ce.

	T 90 CeO_2		ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Ce?	(3) 49,83	49,90	18,262	4,273
	(00) 2·49,97			
Tb?	(2) 103,8		8,78	2,963
	(0) 140,2		6,50	2,550
$N_{IV, V}O_{II, III}$	(2) 144,4		6,31	2,512
	(00) 149,12		6,111	2,472
	(0) 150,11		6,071	2,464

Tabelle 31. 59 Pr.

	T 95 Pr_2O_3	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Tb?	(0) 103,5	8,81	2,967
	(0) 109,34	8,334	2,887
	(1) 110,46	8,250	2,872
	(1) 111,79	8,152	2,855
	(2) 113,27	8,045	2,836
Sa?	(0) 116,91	7,795	2,792
	(1) 122,0	7,47	2,733
	(4) 136,5	6,68	2,584

wo die letzterwähnten Übergänge die stärksten Linien geben, und ferner analog den Niveaus $M_{IV, V}N_{II, III}$ bei den Elementen sind, wo in der M-Reihe gerade diese Übergänge die intensivsten Linien aufweisen.

Aus den Werten von ν/R der drei Komponenten $N_{VI}O_{V}$, $N_{VI}O_{IV}$ und $N_{VII}O_{V}$ lassen sich die relativen Energiewerte der Niveaus berechnen, wobei wir von dem Wert $\nu/R = 8{,}70$ für N_{VI} ausgehen:

$$N_{VI} = [8{,}70] \qquad O_{IV} = 0{,}81$$
$$N_{VII} = 8{,}38 \qquad O_{V} = 0{,}65.$$

Tabelle 32. 60 Nd.

	T 96 $Nd_2(SO_4)_3$	T 101 $Nd_2(SO_4)_3$	T 107 $Nd(NO_3)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	(00) 93,14	(1) 93,8	(00) 93,04	93,1	9,79	3,129
	(0) 94,17		(0) 94,48	94,3	9,66	3,109
		(0) 102,7	(0) 102,64	102,67	8,876	2,979
		(0) 104,14	(0) 104,10	104,12	8,752	2,958
		(0) 105,87	(0) 105,56	105,7	8,62	2,936
		(0) 107,41	(0) 107,35	107,38	8,486	2,913
		(0) 108,67	(0) 108,8	108,7	8,38	2,895
		(3) 128,8	(4) 129,0	128,9	7,07	2,659
Nd? . .			(00) 136,4	136,4	6,68	2,585

Tabelle 33. 62 Sa.

T 97 $Sa_2(SO_4)_3$	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
(0) 92,8	9,82	3,134
(00) 95,7	9,52	3,086
(0) 98,4	9,26	3,043
(0) 104,8	8,70	2,949
(2) 116,66	7,811	2,795
(2) 118,12	7,715	2,778

Tabelle 34. 63 Eu.

T 98 $Eu(NO_3)_3$	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
(1) 112,0	8,14	2,852

Tabelle 35. 65 Tb.

T 99 $Tb(NO_3)_3$	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
(1) 74,3	12,27	3,502
(2) 85,09	10,709	3,273
(2) 86,76	10,503	3,241
(0) 100,77	9,043	3,007
(2) 102,23	8,914	2,986

Tabelle 36. 66 Dy.

T 105 $Dy_2(SO_4)_3$	λ	νR	$\sqrt{\nu/R}$
(1) 70,7	70,7	12,89	3,590
(00) 72,7	72,7	12,54	3,541
(2) 81,53	81,59	11,169	3,342
(4) 83,34	83,37	10,930	3,306
(0) 97,2	97,2	9,38	3,062
(0) 2·81,66			
(1) 2·83,41			

Tabelle 37. 68 Er.

T 102 $Er_2(SO_4)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
(0) 72,7	72,7	12,54	3,540
(0) 74,66	74,66	12,206	3,494
(3) 76,3	76,3	11,943	3,456
(0) 2·76,3			

Tabelle 38. 70 Ad.

T 104 $Ad_2(SO_4)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
(0) 63,54	63,5	14,35	3,788
(1) 65,1	65,1	14,00	3,741
(0) 66,6	66,6	13,68	3,699
(2) 69,31	69,4	13,13	3,624
(0) 2·69,6			

Tabelle 39. 71 Cp.

	T 103 $Cp_2(SO_4)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	(0) 60,9	60,9	14,96	3,868
	(2) 63,00	62,99	14,467	3,804
	(3) 65,70	65,70	13,870	3,724
	(0) 73,3	73,3	12,43	3,526
	(1) 2·62,97			
+ CK^{111}	(2) 2·65,89			

Die früheren, aus den niedrigeren Reihen berechneten Werte waren:

	Siegbahn	Coster
N_{VI}	8,7	10,0
N_{VII}	8,4	9,6
$O_{IV, V}$	0,7	1,7

Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 40.

Tabelle 40. 81 Tl.

	T 122 Tl	T 139 Tl	T 140 Tl	T 141 $Tl(ClO_3)_3$	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$N_V N_{VI, VII}$	(4) 46,45	(4) 46,24	(4) 46,33	(2) 46,2	46,35	19,661	4,434
		(0) 2·46,4	(1) 2·46,48				
			(0) 106,4	(0) 106,3	106,35	8,569	2,927
$N_{VI} O_V$ . .	(2) 113,21	(1) 112,9	(1) 112,91	(0) 113,1	113,03	8,062	2,839
$N_{VI} O_{IV}$ . .	(4) 115,55	(2) 115,14	(4) 115,20	(2) 115,13	115,34	7,901	2,811
$N_{VII} O_V$ . .	(5) 117,98	(3) 117,62	(5) 117,64	(3) 117,61	117,74	7,740	2,782
	(1) 2·115,38		(1) 2·115,40				
	(2) 2·117,78		(1) 2·117,68				
	(00) 3·115,6						
	(0) 3·117,8						
	(0) 4·115,3						
	(0) 4·117,78						

82 Pb. Die stärksten zwei Komponenten des Tripletts $N_{VI, VII} O_{IV, V}$ wurden, außer auf dem Spektrogramme von Pb selbst, auch als Verunreinigung bei Bi und Au erhalten. Aus den ν/R-Werten der drei Komponenten berechnen sich die Niveaus, mit dem willkürlich gewählten Wert $\nu/R = 10{,}50$ für N_{VI}, zu

$$N_{VI} = [10{,}50] \qquad O_{IV} = 1{,}60$$
$$N_{VII} = 10{,}15 \qquad O_V = 1{,}41.$$

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengestellt.

83 Bi. Bei Wismut wurden die stärksten zwei Komponenten, $N_{VI} O_{IV}$ und $N_{VII} O_V$, noch in sechs Ordnungen meßbar erhalten, die schwächste Komponente dagegen konnte nicht mit Sicherheit gefunden werden. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 42.

90 Th und 92 U. Bei Thorium wurde ein sehr starkes Dublett gefunden, das in acht bis zehn Ordnungen meßbar ist. Die Lage dieses Dubletts paßt in dem Moseley-Diagramm (siehe Fig. 9) sehr gut in die Geraden von

Tabelle 41. 82 Pb.

	T 131 Pb	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$N_{IV}N_{VI}$	(1) 42,25	42,25	21,568	4,644
$N_V N_{VI, VII}$ . .	(4) 44,79	44,95	20,273	4,503
	(0) 53,4	53,4	17,07	4,132
	(2) 2·45,03			
Bi?	(3) 91,63	91,67	9,941	3,153
	(1) 95,01	95,01	9,591	3,097
$N_{VI}O_V$	(1) 100,21	100,21	9,094	3,016
	(00) 101,03	101,03	9,020	3,003
$N_{VI}O_{IV}$	(4) 102,33	102,38	8,901	2,983
$N_{VII}O_V$	(5) 104,23	104,30	8,737	2,956
	(0) 3· 45,0			
	(00) 4· 44,99			
	(0) 2· 91,70			
	(2) 2·102,39			
	(2) 2·104,26			
	(00) 3·102,5			
	(0) 3·104,31			
	(0) 4·102,40			
	(1) 4·104,33			
	(0) 5·104,36			

Tabelle 42. 83 Bi.

	T 126 Bi	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	(0) 81,1	81,1	11,24	3,352
	(1) 82,49	82,64	11,027	3,321
	(0) 85,3	85,3	10,68	3,268
	(0) 86,50	86,50	10,535	3,246
$N_{VI}O_{IV, V}$ . . .	(4) 91,56	91,60	9,948	3,154
$N_{VII}O_V$	(5) 93,09	93,16	9,782	3,128
	(0) 2·82,79			
	(3) 2·91,60			
	(4) 2·93,17			
	(1) 3·91,63			
	(1) 3·93,20			
	(1) 4·91,57			
	(2) 4·93,15			
	(1) 5·91,62			
	(2) 5·93,16			
	(0) 6·91,65			
	(1) 6·93,19			

$N_{VI}O_{IV}$ und $N_{VII}O_{V}$ hinein. Bei Uran stört an der analogen Stelle die Kohlenstofflinie. Doch zeigt das Spektrogramm von 92 U, daß Linien hier vorhanden sind, die nicht die C K-Linie sein können. Zwei andere Linien von 90 Th und 92 U korrespondieren gut mit Linien bei 81 Tl und 82 Pb, doch sind ihre Deutungen noch unklar[1]).

III. Die O-Reihe.

8. Experimenteller Nachweis der O-Reihe. In der Tabelle 26, über ältere Messungen, sind einige Linien bei 82 Pb und 90 Th nach den betreffenden Autoren als zu der O-Reihe gehörig angegeben. Nach unseren Aufnahmen sind diese Linien ($\lambda = 64{,}5$ und 68,1 Å) bei 90 Th nicht vorhanden, sondern müssen durch irgendeine Verunreinigung bedingt sein. Die zwei Linien bei 82 Pb, welche als O-Linien gedeutet worden sind, gehören in Wirklichkeit, wie oben gezeigt wurde, der N-Reihe an.

Es war daher in der Literatur bis jetzt kein Nachweis von Linien der O-Reihe erbracht. In unseren Messungen bei 90 Th haben wir jetzt eine Linie gefunden, deren Zugehörigkeit zu dieser Reihe unzweifelhaft erscheint, nämlich die breite Linie, deren kurzwellige Kante bei 174,2 Å liegt. Diese Linie hat das charakteristische Aussehen (siehe Spektrogramm von 90 Th, Fig. 6) eines Übergangs aus dem Niveau der Leitungselektronen, d. h. eine scharfe Grenze gegen kurze Wellen und langsames Abfallen der Intensität gegen lange Wellen. Für das innere Niveau ergibt sich der Wert $\nu/R = 5{,}23$, was sehr gut mit dem für $O_{IV, V}$ aus den N-Linien berechneten Werte übereinstimmt. Eigentlich soll die kurzwellige Grenze doppelt sein, O_{IV} und O_{V} entsprechend. Das Aussehen der kurzwelligen Grenze schließt diese Möglichkeit nicht aus.

Aus der sehr angenäherten Schätzung der Linienbreite (14,1 Å) berechnet sich die Energiebreite der Leitungselektronen bei metallischem Thorium zu etwa 5,3 Volt, einem Wert, der gut mit der entsprechenden Breite bei dem chemisch analogen Element 40 Zr übereinstimmt.

---

[1]) Außer den oben erwähnten Linien sind auch die Übergänge $N_{IV}N_{VI}$ und $N_{V}N_{VI, VII}$ bei Th und U gemessen. Die Werte sind:

		λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
90 Th	$N_{IV}\ N_{VI}$	33,57	27,15	5,210
	$N_{V}\ N_{VI, VII}$	36,32	25,09	5,009
92 U	$N_{IV}\ N_{VI}$	31,78	28,67	5,355
	$N_{V}\ N_{VI, VII}$	34,81	26,18	5,116

Tabelle 43. 90 Th.

	T 127 Th	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$N_{VI}O_{V}$	(2) 48,10	48,19	18,910	4,349
$N_{VI}O_{IV}$	(4) 49,24	49,53	18,398	4,289
$N_{VII}O_{V}$	(5) 50,07	50,00	18,225	4,269
	(1) 2·48,17			
	(3) 2·49,51			
	(5) 2·50,00			
	(0) 3·48,28			
	(3) 3·49,54			
	(4) 3·50,03			
Grenze	174,2	174,2	5,231	2,287
Abgrenzung . .	188,3	188,3	4,839	2,200
	(0) 4·48,23			
	(2) 4·49,53			
	(4) 4·49,98			
	(0) 5·48,19			
	(2) 5·49,53			
	(4) 5·49,99			
	(2) 6·49,53			
	(3) 6·50,00			
	(1) 7·49,55			
	(2) 7·49,99			
	(0) 8·49,54			
	(1) 8·49,98			
	(0) 9·50,00			
	(0) 10·50,01			

Tabelle 44. 92 U.

	T 130 U	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	(0) 42,08	42,08	21,656	4,654
$N_{VI, VII}O_{IV, V}$ ·		43,28	21,055	4,589
	(1) 2·43,26			
	(1) 3·43,28			
	(0) 4·43,27			
	(00) 5·43,32			

Gemeinsame Linien und Absorptionslinien. Eine Mehrzahl von Linien, die wir „gemeinsame" Linien nennen, kommen auf den meisten Platten vor. Die Zugehörigkeit dieser Fremdlinien ist noch nicht klar. Wir geben vorläufig die folgende Liste der Wellenlängen dieser Linien (Tabelle 45).

Tabelle 45. Gemeinsame Linien,

	λ	
Ca $L\eta, l$	40,7	Schwächere Linien; kommen nur in erster Ordnung vor.
Pt $N_V N_{VI,VII}$	50,8	
Cl $L\eta, l$	67,69	
Cu $L\alpha$	13,32	Kommen auch in höheren Ordnungen vor.
O $K\alpha$	23,61	
N $K\alpha$	31,57	
C $K\alpha$: Kante	43,73	
1. Max.	43,94	
2. Max.	44,66	
	35,04	Anschließend an diese Linien im allgemeinen wahrnehmbare Absorption
	70,63	
	77,14	
	113,6	

Neben diesen oft wiederkehrenden Emissionslinien zeigen die Spektrogramme auch einige gemeinsame Absorptionslinien oder Kanten, die in der Tabelle 46 zusammengestellt sind. Die ausgeprägteste dieser Absorptionslinien wurde schon bei Ag besprochen: die wahrscheinlichste Deutung ist, daß diese Absorption von Silicium im Gitter herrührt. Erst eine direkte Untersuchung kann die Identifikation dieser Absorptionslinien feststellen.

Tabelle 46.

		λ	ν/R
Maximum		35,04	26,007
Absorption	von	35,43	25,720
	bis	36,12	25,229
Maximum		70,63	12,902
Absorption	von	71,15	12,808
	bis	72,31	12,602
Maximum		77,14	11,813
Absorption	von	77,82	11,710
	bis	79,0	11,54
Maximum		113,6	8,02
Absorption	von	114,5	7,96
	bis	116,2	7,84

9. Schlußwort. Wie mehrmals betont wurde, sind die hier dargelegten Ergebnisse nur eine erste orientierende Durchmusterung des ultraweichen Röntgengebietes. Die altbekannten Reihen sind bis zu ihrem Abschluß verfolgt, und eine Mehrzahl neuer Serien der M- und N-Reihen sind aufgedeckt worden. Eine große Anzahl der gemessenen Röntgenlinien sind jedoch noch nicht eingeordnet oder gedeutet. In vielen Fällen ist es auch nicht sicher, daß die Linien wirklich dem Element angehören, welches als Antikathodenstoff angegeben ist. Erst die weitere eingehende Untersuchung der einzelnen Elemente wird hier Klarheit schaffen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Röntgenspektren im langwelligen Gebiete nicht eine reine Atomeigenschaft darstellen, sondern in betreff der Ausgangsniveaus der einzelnen Übergänge oft wesentlich von dem Kristallgitter abhängen, in das das Atom eingeht. Der Charakter der Röntgenspektren als Spektren der festen Körper tritt hier zutage, während dies im normalen Wellenlängengebiete ganz vernachlässigt werden kann und die Röntgenspektren dort reine Atomeigenschaften, unabhängig vom Einfluß des physikalischen und chemischen Zustandes des betreffenden Atoms, darstellen.

Im ultraweichen Gebiete findet man daher, wie dies z. B. bei Schwefel, Zirkon usw. gezeigt ist, eine starke Abhängigkeit sowohl der Linienzahl wie der Wellenlängen von der Wahl der untersuchten Verbindung des Elementes und es wird deswegen nötig, in diesem Gebiete die Spektren der einzelnen Elemente weit mehr eingehend (d. h. in verschiedenen Kristallgittern) zu untersuchen, als im kurzwelligen Gebiete erforderlich war. Andererseits hat man die energetischen Verhältnisse der festen Körper betreffend auch dadurch eine wertvolle Information zu erwarten, die als Ergänzung zu raumgeometrischen Aussagen der bis jetzt üblichen röntgenkristallographischen Methoden dienen mögen.

Upsala, Physikalisches Institut, 16. Februar 1934.

Über die magnetische Doppelbrechung von Lösungen paramagnetischer Salze.

Von **Cl. Münster** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1934.)

Die magnetische Doppelbrechung wässeriger Cernitratlösungen wurde bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen. Es zeigte sich, daß bei diesen Lösungen nur die undissoziierten Cernitratmoleküle das Zustandekommen der magnetischen Doppelbrechung bewirken.

§ 1. Einleitung.

Die als Cotton-Mouton-Effekt bezeichnete magnetische Doppelbrechung in Flüssigkeiten kommt nach der Langevin-Bornschen Theorie[1]) dadurch zustande, daß die „Teilchen" der Flüssigkeit entweder magnetisch anisotrop oder fertige magnetische Dipole sind und außerdem optische Anisotropie besitzen. In einem äußeren magnetischen Felde H erfahren die „Teilchen" eine Ausrichtung, die durch die Wärmebewegung teilweise behindert wird; infolge ihrer optischen Anisotropie ist dann der Brechungsindex der Flüssigkeit für eine senkrecht zur Feldrichtung fortschreitende linear polarisierte Welle mit der Wellenlänge λ verschieden, je nachdem die Schwingungsrichtung der Welle parallel oder senkrecht zur Feldrichtung liegt. Ist der Brechungsindex im ersteren Falle n_p, im letzteren n_s, so ist die als Cotton-Moutonsche Konstante bezeichnete Größe

$$C = \frac{n_s - n_p}{\lambda H^2} \tag{1}$$

von H unabhängig; sie hängt nur von der Konstitution der Flüssigkeit, ihrer Temperatur und der Wellenlänge λ ab.

Für $n_s - n_p$ ergibt die erwähnte Langevin-Bornsche Theorie Proportionalität mit dem Ausdruck

$$\frac{1}{k\vartheta}\left[(v_2 - v_3)(m'_y - m'_z) + (v_3 - v_1)(m'_z - m'_x) + (v_1 - v_2)(m'_x - m'_y)\right]$$
$$+ \frac{1}{k^2\vartheta^2}\left[(v_2 - v_3)(m_y^2 - m_z^2) + (v_3 - v_1)(m_z^2 - m_x^2) + (v_1 - v_2)(m_x^2 - m_y^2)\right]. \tag{2}$$

Hier bedeuten x, y, z die magnetischen Symmetrieachsen des „Teilchens". m'_x, m'_y, m'_z sind die Beträge der in Richtung der betreffenden Symmetrieachse fallenden erzwungenen magnetischen Momente, falls die äußere

[1]) Vgl. z. B. Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XXI, Kap. 19. Berlin 1929.

magnetische Feldstärke parallel zu dieser Symmetrieachse liegt. m_x, m_y, m_z sind die nach den magnetischen Symmetrieachsen genommenen Komponenten des fertigen magnetischen Moments. v_1, v_2, v_3 sind die Maße für die optische Anisotropie des „Teilchens". ϑ bedeutet die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante. Im Falle magnetischer Isotropie des „Teilchens" ist $m'_x = m'_y = m'_z = 0$; im Falle optischer Isotropie ist $v_1 = v_2 = v_3 = 0$.

Sind die „Teilchen" keine fertigen Dipole, so ist $m_x = m_y = m_z = 0$ und (2) reduziert sich auf das erste Glied; in diesem Falle verschwindet, wie aus (1) und (2) folgt, die magnetische Doppelbrechung, wenn die „Teilchen" entweder in optischer Hinsicht oder in magnetischer Hinsicht oder in beiden Hinsichten Isotropie aufweisen. Sind die „Teilchen" aber fertige Dipole, so überwiegt in (2) das zweite, mit $1/\vartheta^2$ proportionale Glied und dann verschwindet die magnetische Doppelbrechung jedenfalls dann, wenn die „Teilchen" optisch isotrop sind. Unter „Teilchen" der Flüssigkeit sind bei chemisch einheitlichen Flüssigkeiten deren Moleküle zu verstehen; bei Lösungen von Salzen in einem Lösungsmittel mit verschwindender Doppelbrechung sind sie im Falle vollständiger Dissoziation die Ionen des gelösten Salzes, im Falle teilweiser Dissoziation die Ionen und die (undissoziierten) Moleküle.

Bis vor kurzem ist die magnetische Doppelbrechung nur bei chemisch einheitlichen diamagnetischen Flüssigkeiten untersucht worden und erst in neuester Zeit wurde sie fast gleichzeitig von Raman und Chinchalkar[1]) sowie von Haenny[2]) an wässerigen Lösungen von paramagnetischen Salzen seltener Erden gemessen. In diesen Lösungen sind die Kationen der gelösten Salze bekanntlich fertige magnetische Dipole, und es ist daher die Frage von Interesse, ob die magnetische Doppelbrechung der Lösungen den undissoziierten Molekülen oder allein den selbständigen Kationen zuzuschreiben ist. Die Frage läßt sich beantworten durch Messung der magnetischen Doppelbrechung der Lösungen in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

§ 2. Meßtechnische Bemerkungen.

Die *Versuchsanordnung* war die bei der Messung der magnetischen Doppelbrechung übliche. Der *optische Teil* der Versuchsanordnung war derselbe, den Szivessy und Dierkesmann[3]) bei der Messung des elektro-

[1]) C. V. Raman u. S. W. Chinchalkar, Nature **128**, 758, 1931; S. W. Chinchalkar, Ind. Journ. of Phys. **6**, 581, 1932. — [2]) C. Haenny, C. R. **193**, 931, 1931. — [3]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, Ann. d. Phys. (5) **3**, 507, 1929.

optischen Kerr-Effektes in Gasen benutzt haben, nur wurden die Messungen, da sie sich auf den sichtbaren Spektralbezirk erstreckten, von uns okular (und nicht photographisch) durchgeführt. Der das *magnetische Feld* erzeugende Elektromagnet sowie der *Flüssigkeitstrog* waren die gleichen, die Szivessy[1]) bei seinen früheren Untersuchungen über die magnetische Doppelbrechung verwandt hatte. Wir können daher bezüglich der Einzelheiten auf diese Abhandlungen verweisen und wollen hier nur einige besondere Punkte hervorheben, in welchen von den angegebenen Anordnungen abgewichen wurde.

a) Als *Lichtquelle* diente eine Zeiss-Mikroskopierbogenlampe für 5 Amp., die während jeder Halbschatteneinstellung momentan mit 10 Amp. überbelastet wurde. Aus der Gesamtstrahlung schnitt der Monochromator einen Wellenlängenbereich mit dem optischen Schwerpunkt $\lambda = 546$ mμ heraus.

b) Die *Messung der Doppelbrechung* erfolgte nicht, wie bei Szivessy und Dierkesmann, nach der Methode von de Sénarmont, sondern mit dem von Szivessy und Dierkesmann[2]) später beschriebenen Glimmerkompensator, der aus einer das halbe Gesichtsfeld bedeckenden, drehbaren Glimmerplatte besteht und besonders einfach und bequem arbeitet. Es wurden relative Messungen[3]) durchgeführt, indem der Flüssigkeitstrog (bei gleicher Orientierung und gleicher magnetischer Feldstärke) einmal mit der zu untersuchenden Lösung, das andere Mal mit Toluol (bei 22,2° C) gefüllt wurde. Ist C die zu messende Cotton-Moutonsche Konstante der Lösung, C' die Cotton-Moutonsche Konstante des Toluols bei 22,2° C und sind die entsprechenden Doppelbrechungen Δ und Δ', so ist

$$C = C' \frac{\Delta}{\Delta'}; \tag{3}$$

C' hat den Wert[4]) $7{,}13 \cdot 10^{-13}$. Um den Kompensator vor Temperaturschwankungen zu schützen[5]), was wegen der in seiner Nähe befindlichen

---

[1]) G. Szivessy, Ann. d. Phys. (4) **68**, 127, 1922. — [2]) G. Szivessy u. A. Dierkesmann, ebenda (5) **11**, 949, 1931; ZS. f. Instrkde. **52**, 337, 1932. — [3]) Vgl. Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger u. K. Scheel, Bd. XXI, S. 811. Berlin 1929. — [4]) Dieser Wert wurde in folgender Weise gewonnen: Aus den in Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 2. Ergänzungsband, 2. Teil, für die Temperatur 19,4° C angegebenen Zahlen wurde C für die Wellenlänge $\lambda = 546$ mμ interpoliert. Der so erhaltene, für die Temperatur 19,4° C geltende Wert wurde dann auf die Temperatur 22,2° C umgerechnet unter der statthaften Annahme, daß in dem kleinen Temperaturintervall zwischen 19,4° C und 22,2° C die Konstante C [entsprechend dem ersten Gliede in Gleichung (2)] der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. — [5]) Über den Temperatureinfluß auf Kompensatormessungen vgl. z. B. G. Szivessy u. Cl. Münster, ZS. f. Phys. **53**, 13 (§ 16), 1929.

Heizvorrichtung des Flüssigkeitstroges erforderlich war, wurde über die Halbschattenplatte des Kompensators eine zylindrische Kapsel gesetzt, deren axiale Öffnung nur während der Halbschatteneinstellungen geöffnet wurde. Durch eine um die Kapsel gelegte Kühlschlange mit regulierbarem Wasserstrom war es möglich, die durch ein Thermoelement kontrollierte Temperatur in der Kapsel auf $18{,}5^0\,C \pm 0{,}3^0$ konstant zu halten, selbst wenn die Außentemperatur auf $+ 30^0\,C$ stieg.

c) *Magnetfeld.* Der bereits erwähnte Elektromagnet war ein Halbringmagnet, der mit 15 Amp. belastet wurde und bei 12 Amp. bereits gesättigt war. Die mittels einer Wismutspirale bestimmte Feldstärke betrug zwischen zylindrischen Polschuhen von 80 mm Durchmesser und dem (von uns benutzten) Abstand von 7,8 mm rund 13500 Gauß. Die Kühlung der Polschuhe erfolgte wie bei Szivessy angegeben.

d) *Flüssigkeitstrog.* Der früher von Szivessy benutzte, zwischen den Polschuhen eingesetzte messingene Flüssigkeitstrog wurde vollständig vergoldet, um eine Zersetzung der empfindlichen Lösungen zu vermeiden. Als Verschluß dienten völlig spannungsfreie Mikroskopierdeckgläschen, die zwischen Gummiringen durch Schrauben leicht gegen die Öffnungen gedrückt wurden. Die zum Füllen des Troges an diesem angebrachten Stutzen blieben offen. Infolge dieser Anordnung und der geringen Dicke der Verschlußgläschen wiesen sie auch bei Temperaturwechsel keine merkliche Doppelbrechung auf.

Die Heizung der im Trog befindlichen Flüssigkeit erfolgte elektrisch; die Heizdrähte wurden, in Porzellanröhrchen isoliert, durch zwei Längsausbohrungen des Troges parallel zur Flüssigkeitssäule geführt. Bei Versuchen unter Zimmertemperatur wurden Heizdrähte und Isolierung entfernt und eisgekühltes Salzwasser durch dieselben Ausbohrungen gedrückt. Die Temperaturmessung erfolgte in üblicher Weise mit zwei Thermoelementen. Die Genauigkeit, mit der sich die Temperatur der Flüssigkeit während einer Meßreihe konstant halten ließ, betrug $0{,}2^0$.

e) *Keilkompensator.* Der Flüssigkeitstrog wirkt bei nicht ganz parallelen Verschlußplatten als Keil, dessen Keilwinkel sich bei jedem neuen Einsetzen der Verschlüsse etwas ändert. Um nicht jedesmal die gesamte optische Anordnung nachjustieren zu müssen, wurde zur Kompensation der Lichtablenkung ein Keilpaar mit veränderlichen Keilwinkeln vor dem Spalt des Monochromators eingebaut. Dieser Kompensator bestand in einer im Instrumentenbau bekannten Weise[1]) aus zwei exzentrisch verschiebbaren Linsen.

[1]) Vgl. z. B. H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. Bd. XVIII, S. 602. Berlin 1927.

§ 3. Beobachtungsmaterial.

Die relativen Messungen der Cotton-Moutonschen Konstanten wurden an wässerigen Lösungen von Cernitrat in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Nur zu informatorischen Versuchen wurden auch wässerige Lösungen von Didymnitrat, Erbiumnitrat und Lanthannitrat herangezogen. Die Präparate („purissimum") stammten teils von Merck, teils von Kahlbaum. Sie wurden sorgfältig getrocknet und in destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur gelöst. Um bei Temperaturerhöhung Blasenbildung im Trog möglichst zu vermeiden, wurde das Wasser vor dem Lösen einige Zeit ausgekocht. Besonders bei den stärkeren Konzentrationen traten bei Temperaturerhöhung sehr störende Schlieren auf. Sie wurden dadurch beseitigt, daß die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit unmittelbar vor den optischen Messungen durch die Druckschwankungen eines angesetzten Gummiballs zum Schaukeln gebracht wurde.

Die meisten Versuchsreihen wurden so schnell aufgenommen, daß in den engen Füllstutzen des Troges keine merkliche Verdunstung auftrat. War sie gelegentlich zu beobachten, so wurde eine entsprechende Menge destillierten Wassers zugegeben.

§ 4. Ergebnisse.

In Tabelle 1 und Fig. 1 ist die *Abhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten der Cernitratlösungen von der Konzentration bei gleicher Temperatur* dargestellt. In Tabelle 1 und 2 bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden und k die Konzentration, ausgedrückt in Gramm gelösten Salzes pro Kubikzentimeter Lösungsmittel. In Tabelle und Figur ist außer unseren Ergebnissen noch ein Wert[1]) von Chinchalkar aufgenommen, sowie zwei von

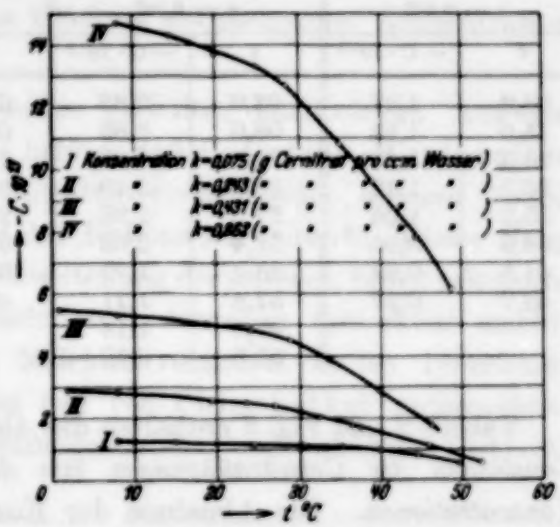


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten wässeriger Cernitratlösungen ($\lambda = 546$ mμ).

[1]) Bei den übrigen Werten von Chinchalkar sind die Meßtemperaturen nicht angegeben.

den drei Werten[1]) Haennys, die nach unseren gleich zu besprechenden Messungen der Temperaturabhängigkeit auf unsere Temperatur umgerechnet wurden. Die sich ergebende Kurve, auf der auch die Meßpunkte Chinchalkars und Haennys in befriedigender Übereinstimmung liegen, weicht erheblich von einer Geraden ab und zeigt, daß die magnetische Doppelbrechung mit zunehmender Konzentration schnell zunimmt.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten wässeriger Cernitratlösungen von der Konzentration ($t = 24°$, $\lambda = 546\,m\mu$).

k	$-C \cdot 10^{13}$	k	$-C \cdot 10^{13}$
0,072	1,14	0,431	4,80
0,243	2,47	0,690	8,11 [2])
0,348	3,43 [2])	0,862	13,41
0,358	3,74 [3])		

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten wässeriger Cernitratlösungen von der Temperatur ($\lambda = 546\,m\mu$).

$k = 0{,}073$		$k = 0{,}243$		$k = 0{,}431$		$k = 0{,}862$	
t	$-C \cdot 10^{13}$	t	$-C \cdot 10^{13}$	t	$-C \cdot 10^{13}$	t	$-C \cdot 10^{13}$
08,0	1,27	02,0	2,88	01,1	5,50	08,0	14,7
15,0	1,24	08,0	2,83	08,0	5,35	14,4	14,3
24,3	1,14	19,5	2,59	18,9	5,05	20,0	13,8
30,5	1,12	23,5	2,49	24,1	4,80	25,0	13,3
35,2	1,06	27,0	2,36	28,9	4,50	28,5	12,7
39,9	0,95	32,4	2,03	33,8	3,90	35,0	10,8
44,5	0,83	36,4	1,77	39,8	2,89	39,0	9,6
49,7	0,57	37,4	1,71	46,2	1,77	44,5	7,8
		45,8	1,14			48,8	6,1
		52,5	0,60				

Tabelle 2 und Fig. 2 enthalten die *Abhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten der Cernitratlösungen von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen*. Die Abnahme der Konstanten mit der Temperatur ist bei höheren Konzentrationen beträchtlicher als bei niedrigeren, und ist bei allen Konzentrationen wesentlich stärker, als nach Gleichung (2) zu

[1]) Eine Umrechnung des dritten Meßpunktes Haennys, der bei einer sehr hohen Konzentration aufgenommen ist, war nicht möglich, weil uns die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Doppelbrechung bei dieser Konzentration nicht bekannt war, denn wegen der bei solchen Konzentrationen außerordentlich schwer vermeidlichen Schlierenbildung haben wir von derartigen Messungen abgesehen. — [2]) Messung von Haenny. — [3]) Messung von Chinchalkar.

erwarten ist; so ist z. B. bei $k = 0{,}243$ bei einer Temperatursteigerung von 0 auf 50° C der Effekt bereits auf etwa 25 % gesunken. Die Fortsetzungen sämtlicher Kurven schneiden die Abszissenachse zwischen etwa 50 und 60° C; bei dieser Temperatur ist bei den untersuchten Konzentrationen der Effekt also praktisch verschwunden. Ganz entsprechend waren auch die Ergebnisse bei den Nitraten von Didym, Erbium und Lanthan.

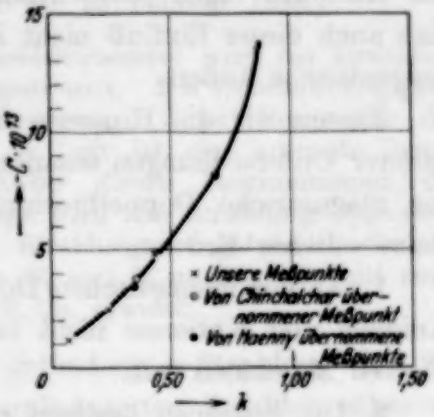


Fig. 2. Abhängigkeit der Cotton-Moutonschen Konstanten C wässeriger Cernitratlösungen von der Konzentration k ($t = 24°$ C, $\lambda = 546$ mμ).

Dies Verhalten weist auf die ganz analoge Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstandes bzw. die Zunahme des Dissoziationsgrades der Salzlösungen mit steigender Temperatur hin und zwingt zu der Annahme, daß nur die undissoziierten Moleküle, nicht aber die freien Ionen den entscheidenden Anteil am Zustandekommen der magnetischen Doppelbrechung haben[1]). Auch die besprochene schnelle Zunahme des Effektes mit steigender Konzentration legt denselben Schluß nahe.

Schließlich sei noch auf folgendes Verhalten hingewiesen. Aus den Messungen von Chinchalkar geht hervor, daß die Cotton-Moutonschen Konstanten der Lösungen von Nitraten verschiedener seltener Erden einen Gang mit der Atomnummer des Kations aufweisen[2]). Dieser Gang mit der Atomnummer läßt dieselbe Zweiteilung der seltenen Erden erkennen, die sich auch in anderen Eigenschaften[3]) derselben bemerkbar macht, so im Paramagnetismus, in den Molekularvolumina, in der Löslichkeit gewisser ihrer Verbindungen. Bei den von Chinchalkar untersuchten Salzen entspricht größerem Paramagnetismus eine kleinere Cotton-

---

[1]) Daß insbesondere die freien Anionen keinen merklichen Beitrag zur magnetischen Doppelbrechung der Lösung liefern, folgt auch aus der verschwindend kleinen magnetischen Doppelbrechung der Salpetersäure [A. Cotton u. H. Mouton, C. R. **154**, 930, 1912; Ann. chim. phys. (8) **28**, 239, 1913], sowie aus der Feststellung Chinchalkars, daß ein Austausch der NO_3-Ionen gegen Cl-Ionen den Effekt in äquivalenten Konzentrationen unverändert läßt. — [2]) Dieser Gang steht nicht etwa in Zusammenhang mit Änderungen des Dissoziationsgrades; denn dieser ist bei allen homologen Verbindungen der seltenen Erden praktisch der gleiche. Vgl. Critical Tables, Bd. 6, S. 233. — [3]) G. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. Berlin 1927.

Moutonsche Konstante[1]), während zwei Körper gleicher Suszeptibilität (wie Praseodym und Neodym) auch gleiche Cotton-Moutonsche Konstanten besitzen. Es ist also sicher, daß innerhalb des Molekülverbandes die Kationen einen beträchtlichen Einfluß auf den Effekt haben, wenn sich auch dieser Einfluß nicht in einer einfachen Abhängigkeit vom Paramagnetismus äußert.

Fassen wir die Hinweise des letzten Absatzes mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen zusammen, so ergeben sich folgende Schlüsse über die magnetische Doppelbrechung von Lösungen der paramagnetischen Salze seltener Erden:

1. An der magnetischen Doppelbrechung der Lösungen sind die freien Anionen und Kationen nicht beteiligt; diese wirken nur in den undissoziierten Molekülen mit.

2. Die Kationen besitzen zwar fertige magnetische Momente, da sie aber in freiem Zustande an der magnetischen Doppelbrechung der Lösungen nicht mitwirken, können sie keine optische Anisotropie aufweisen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich auch an dieser Stelle für die mir gewährte Unterstützung. Herrn Prof. Szivessy danke ich für manche wertvollen Ratschläge.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1934.

---

[1]) Eine Ausnahme bildet nur Erbium; die von Chinchalkar, Haenny und uns gemessenen Werte weichen aber bei diesen so stark voneinander und untereinander ab, daß man mit Chinchalkar auf starke Verunreinigungen schließen muß.

Die Eigenschaften der Samarium-Strahlung.

Von **Martin Mäder** in Halle (Saale).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1934.)

Mit dem Hoffmannschen Vakuumduantenelektrometer wird die Ionisation der Strahlung des Samariums quantitativ gemessen. Die Druckabhängigkeit der Ionisation dient zur Reichweitenbestimmung. Einer Reichweite der Samarium-α-Strahlung von $R_0 = 1{,}16$ cm in Luft ist eine erzeugte Ionenmenge von 50000 E.Qu. zugeordnet. Außer diesen Bestimmungen der Reichweiten und der spezifischen Ionenmenge wird das Strahlungsäquivalent bestimmt. Ferner wird noch eine zweite Strahlungsart gefunden, die sich als H-Strahlung mit einer Reichweite von $R_0 = 1{,}37$ cm in Luft mit einer Ionenmenge von 23000 E.Qu. erweist.

Die von G. v. Hevesy[1]) erstmalig gefundene α-Strahlung des Samariums veranlaßte uns, diesen bisher unbekannten Strahler näher zu untersuchen, zumal uns im Hoffmannschen Vakuumduantenelektrometer ein Mittel an die Hand gegeben ist, auch noch so geringe Aktivitäten quantitativ in ihren Einzeleffekten zu erfassen. Die angewandte Methode geht im Prinzip auf Geiger und Nuttall[2]) zurück. Im vorliegenden Falle wurde ein kugelförmiges Ionisationsgefäß aus Kupfer mit dem Innenradius von 1,25 cm benutzt. In die Ionisierungskammer ragt bis zu deren Mitte der Auffänger hinein, der nach unten mit dem Elektrometer in direkter Verbindung steht.

I. Dieser Auffänger wurde an seinem oberen Ende mit dem zu untersuchenden Samariumoxyd infiziert, derart, daß er mit Zaponlack benetzt in die Substanz hineingetaucht wurde, so daß geringe Mengen davon hängen blieben. (Das Sm_2O_3 wurde von J. D. Riedel-E. de Haën bezogen. Die Lieferfirma gab als Verunreinigung der Substanz 0,1% an, wobei es sich um Gadolinium und geringe Mengen Terpentinerden handeln solle.) Als Spannung der Ionisierungskammer gegen den Auffänger wurden 420 Volt gewählt (Anodenbatterien), da diese — wie Kontrollmessungen zeigten — zur vollständigen Sättigung ausreichten. Das Duantenelektrometer wurde zunächst bei einer Empfindlichkeit von 10000 E.Qu./mm benutzt. Die Einzelausschläge des Elektrometers (Stöße) — hervorgerufen durch die Ionisationswirkung der α-Teilchen — wurden photographisch registriert. Die Eigenverseuchung der Kammer konnte auf das erfreuliche Mindestmaß von 1 Störteilchen pro Stunde herabgedrückt werden. Dies gelang dadurch,

[1]) G. v. Hevesy u. M. Pahl, Nature, Dezember 1932 und März 1933; G. v. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933. — [2]) Vgl. dazu M. Mäder, ZS. f. Phys. **77**, 601, 1932.

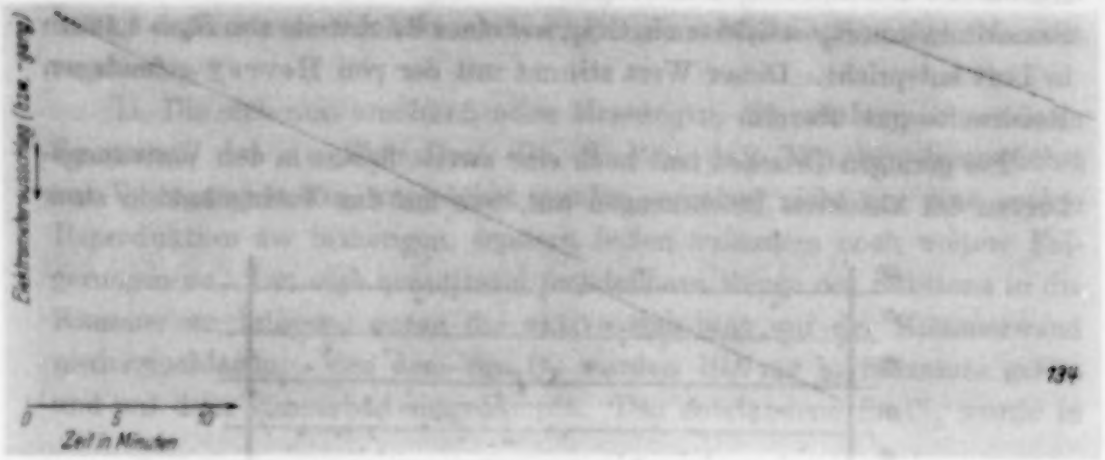
daß die Ionisierungskammer aus einem massiven Kupferstück neu gedreht und deren Oberfläche sorgfältig poliert wurde. Die Fig. 1 zeigt a) den Nulleffekt im Vergleich zu b) und c) nach erfolgter Infektion. Die Bilder a) und b) der Fig. 1 stammen von den ersten Messungen bei verhältnismäßig geringer Elektrometerempfindlichkeit, wohingegen das Bild c) von den später beschriebenen Messungen bei verdoppelter Empfindlichkeit herrührt, bei denen sich eine Kompensation infolge der Größe der Ausschläge nötig machte. Diese Kompensationseinrichtung, die schon häufig beschrieben wurde, besteht aus einem kontinuierlich ablaufenden Walzenwiderstand mit Abgreifer in Spannungsteilerschaltung, womit dem Elektrometer über dem in ihm eingebauten kleinen Kondensator dauernd Ladungen influenziert werden. Diese Influenzladungen bewirken einen Gegengang des Elektrometers gegen den Sinn der durch Ionisierung hervorgerufenen Ausschläge. Hierdurch wird die Lichtmarke über längere Zeit (z. B. 24 Stdn.) im Bereich des Registriertrommelausschnittes gehalten, so daß die Apparatur halbautomatisch arbeitet. Alle Messungen wurden in CO_2-Atmosphäre durchgeführt, da hierbei erfahrungsgemäß kein Eigenverseuchungsanstieg zu befürchten war.

In einem Druckbereich von 300 bis 1140 mm Hg wurden bei jeweils konstantem Druck immer mindestens 1000 Einzelteilchen für einen Kurvenpunkt registriert, die dann mit Hilfe einer besonderen Meßmaschine[1]) ausgewertet wurden. Die Fig. 2 gibt ein solches Meßblatt wieder, das die registrierten Einzelstöße in zehnfach vergrößertem Maßstab als Punkte im Abstand von der Nullinie nun weiter statistisch auszuwerten gestattet. Rechts und links im Bilde sind einige willkürliche Eichpunkte zu sehen, die am Anfang und am Ende einer jeden Registrierserie für einen Meßpunkt zur Kontrolle der Elektrometerempfindlichkeit aufgenommen wurden. (Diese Eichung entspricht einer influenzierten Ladung von 63000 E.Qu.)

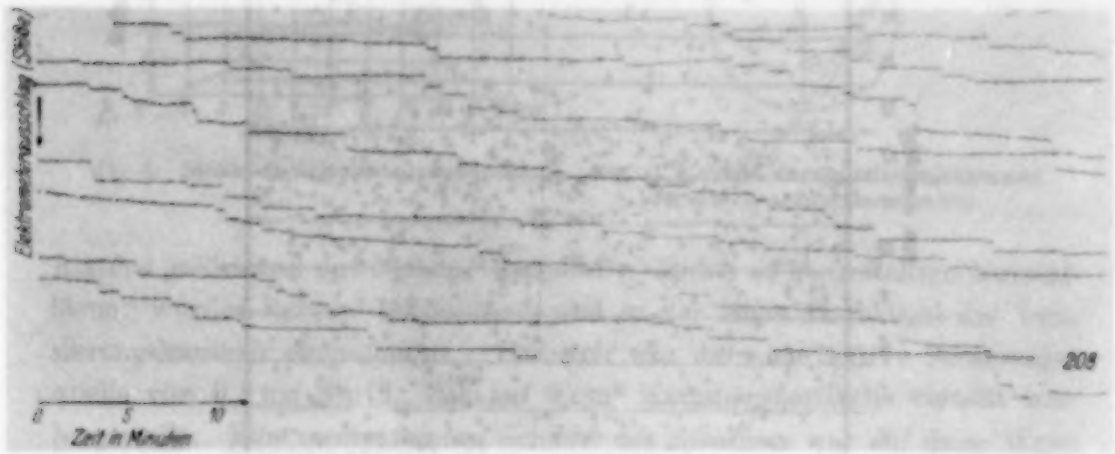
Aus diesem angegebenen Verfahren ergeben sich die Stoßhäufigkeitsverteilungskurven des untersuchten Strahlers mit den gemessenen Ionenmengengruppen in Abhängigkeit von ihrer Häufigkeit. Bei der zunächst verwandten verhältnismäßig geringen Elektrometerempfindlichkeit von 10000 E.Qu./mm wurde in den Verteilungskurven ein vom Samarium herrührendes Maximum der erzeugten Ionenmengen bei 50000 E.Qu. gefunden. Durch Druckverminderung verschiebt sich dieses Maximum nach kleineren Ionenmengen und zwar erst von einem durch die Reichweite des benutzten Strahlers und den Kammerdimensionen abhängigen Drucke.

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928.

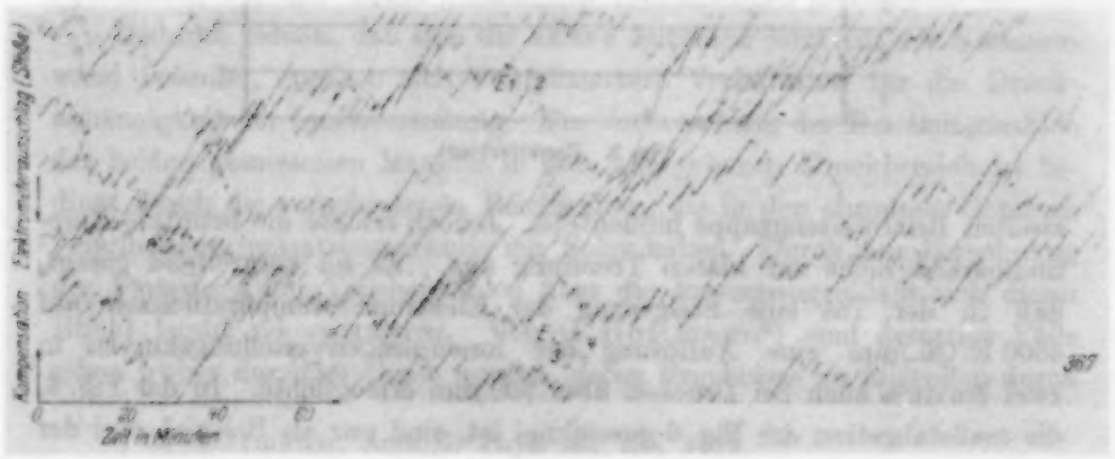
Fig. 1. Registrierblätter.



Nr. 134: a) Nulleffekt.
Ohne Kompensation. — Elektrometerempfindlichkeit: 10000 E.Q./mm.
Registrierwalzenumlauf: 1 Stunde.



Nr. 208: b) Nach erfolgter Infektion.
Ohne Kompensation. — Elektrometerempfindlichkeit: 10000 E.Q./mm.
Registrierwalzenumlauf: 1 Stunde.



Nr. 367: c) Nach erfolgter Infektion.
Kompensiert. — Elektrometerempfindlichkeit; 4600 E.Q./mm.
Registrierwalzenumlauf: 4 Stunden.

Aus dieser Bestimmung der Bragg-Kurve ergibt sich die Reichweite des Samariums von $R_0 = 0{,}76$ cm in CO_2, was einer Reichweite von $R_0 = 1{,}16$ cm in Luft entspricht. Dieser Wert stimmt mit der von Hevesy gefundenen Reichweite gut überein.

Bei geringen Drucken trat noch eine zweite Spitze in den Verteilungskurven bei kleineren Ionenmengen auf, was auf das Vorhandensein einer

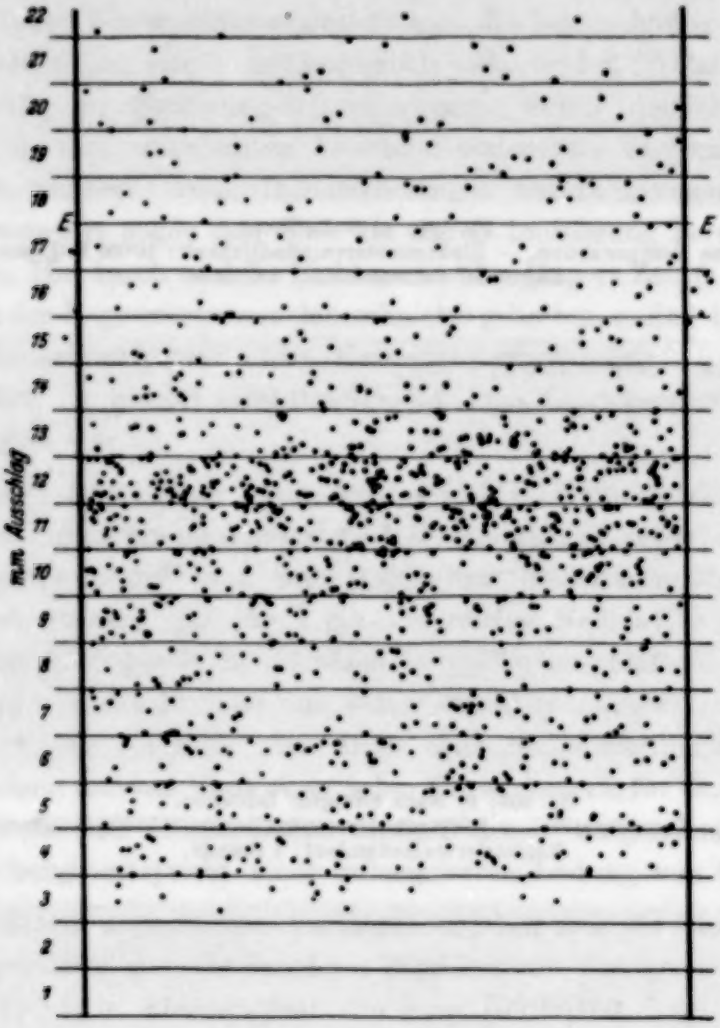


Fig. 2. Punktierblatt.

zweiten Reichweitengruppe hindeutete. Jedoch reichte die benutzte Empfindlichkeit nicht zur klaren Trennung aus. Es sei vorgreifend gesagt, daß in der Tat eine Steigerung der Elektrometerempfindlichkeit auf 4600 E.Qu./mm eine Auflösung der Ionenmengenverteilungskurven in zwei Maxima auch bei Drucken über 500 mm ermöglichte. In der Fig. 3, die maßstabgetreu der Fig. 6 gezeichnet ist, sind nur als Beispiel zwei der

erhaltenen Verteilungskurven wiedergegeben, da die späteren Messungen infolge der verbesserten Versuchsbedingungen schärfer ausgeprägte Maxima ergaben.

II. Die sich nun anschließenden Messungen, die mit besonders reinem Samarium, das uns Herr Prof. Dr. W. Prandtl, München freundlichst zur Verfügung stellte, ausgeführt wurden, ergaben nicht nur eine exakte Reproduktion des bisherigen, sondern ließen außerdem noch weitere Folgerungen zu. Um eine quantitativ feststellbare Menge der Substanz in die Kammer zu bringen, wurde die aktive Substanz auf der Kammerwand niedergeschlagen. Von dem Sm_2O_3 wurden 10,0 mg in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft. Das entstandene $SmCl_3$ wurde in

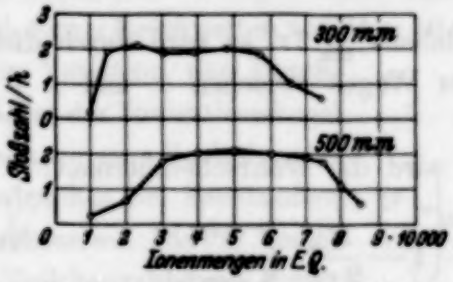


Fig. 3. Stoßhäufigkeitsverteilungskurven.

Fig. 4. Schema der Ionisierungskammer für die Strahlungsberechnung.

Alkohol gelöst und auf 50,0 cm³ aufgefüllt. Dieser so hergestellten Normallösung wurden 0,5 cm³ entnommen und in der einen Halbkugel der Ionisierungskammer eingedampft. Dadurch war die neue aktive Strahlungsquelle von 0,1 mg $SmCl_3$, das auf 9 cm² Kammeroberfläche verteilt war, hergestellt. Eine monoatomare Schicht des Strahlers war auf diese Weise gewährleistet. Außerdem war durch dieses quantitative Aufbringen der Substanz die Möglichkeit der später folgenden Berechnung des Strahlungsäquivalents aus den direkt gemessenen Ionenmengen geschaffen.

Dadurch jedoch, daß sich die aktive Substanz jetzt auf der Kammerwand befindet, ergaben sich kompliziertere Verhältnisse für die Druckabhängigkeit der Ionenverteilung. Die Vertauschung der Besetzungszahlen der beiden gemessenen Maxima in dem angegebenen Druckbereich ist bedingt durch die verschiedenen Reichweiten, die in den einzelnen Gebieten verschiedene Ionisationswirkung zur Folge haben. Durch eine Berechnung der Verteilung der Teilchenzahlen über die Ionenmengen läßt sich dieser Effekt leicht rekonstruieren. Von G. Hoffmann[1]) sind derartige Fälle schon früher durchgerechnet worden, deren Ergebnisse im folgenden durch

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920.

ein Rechnungsbeispiel ergänzt werden sollen, da das für die sichere Ermittlung der Eigenschaften der mutmaßlich vorhandenen zwei Strahler von hoher Wichtigkeit ist.

Das Oberflächenelement $d\sigma$ einer Kugel vom Radius r cm emittiere α-Teilchen (s. Fig. 4!). Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein α-Teilchen in der Richtung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ fliegt, ist: $\frac{1}{2} \sin\alpha \, d\alpha$. Dabei legt es den Weg x innerhalb der Kugel zurück. Da $\cos\alpha = \frac{x}{2r}$ ist, folgt für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein α-Teilchen eine Länge zwischen x und $x + dx$ durchfliegt:

$$w = \frac{1}{2} \cdot \frac{dx}{2r}.$$

1. Ist die Reichweite R des α-Teilchens $\geqq 2r$, so wird durch diesen Ausdruck die Wahrscheinlichkeit eines Weges zwischen x und $x + dx$ gegeben.

2. Ist die Reichweite $R < 2r$, so wird die Wahrscheinlichkeit:

$$w_1 = \frac{1}{4R} \cdot \int_R^{2r} dx = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{R}{2r}\right) \Big]_{x=R}^{x=2r},$$

$$w_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{dx}{2r} \Big]_{x=0}^{x=R}.$$

Ist N_0 die Zahl der pro Zeiteinheit in den ganzen Raumwinkel emittierten Teilchen, so ist, wenn $R < 2r$, die Anzahl der α-Teilchen, die ihre volle Reichweite innerhalb der Ionisationskammer zurücklegen können und damit den Maximalwert ihrer Ionisation erreichen:

$$N = \frac{N_0}{2} \cdot \left(1 - \frac{R}{2r}\right).$$

Die ionisierende Wirkung eines α-Teilchens längs der Restreichweite $(R - x)$ ist nach der Geiger-Beziehung:

$$k_{(R-x)} = a \cdot (R - x)^{2/3},$$
$$k_R = a \cdot R^{2/3};$$

also die Ionisationswirkung längs der Strecke x:

$$k_x = k_R - k_{(R-x)} = k_R - a \cdot (R - x)^{2/3}.$$

Daraus folgt:

$$dk_x = \frac{3}{2a} \cdot (R - x)^{1/3} \, dk_x,$$
$$= \tfrac{3}{2} a^{3/2} \cdot \sqrt{k_R - k_x} \, dk_x,$$
$$= A \cdot \sqrt{k_R - k_x} \, dk_x.$$

Die Zahl der Teilchen, deren Ionenmengen zwischen k_x und $k_x + \mathrm{d}k_x$ liegt, ist

1., wenn $R \geqq 2r$:

$$N = \frac{N_0}{2} \cdot \frac{A \cdot \sqrt{k_R - k_x}\,\mathrm{d}k_x}{2r} \Bigg]_{k_x = 0}^{k_x = k_R - a\cdot(R-2r)^2/a};$$

2., wenn $R < 2r$:

für $x > R$: $N = \frac{N_0}{2}\left(1 - \frac{R}{2r}\right)$, dem der Ionenwert k_R zugeordnet ist,

für $x \leqq R$: $N = \frac{N_0}{2} \cdot \frac{A \cdot \sqrt{k_R - k_x}\,\mathrm{d}k_x}{2r} \Bigg]_{k_x = 0}^{k_x = R}$.

Durch folgendes Beispiel seien diese Rechnungen erläutert: Ein Strahler sendet zwei Reichweiten von $R = 10$ cm und $R = 5$ cm L.-Äq. aus. An Stelle einer Variation des Durchmessers der Ionisationskugel setzen wir eine Variation des Gasdruckes bei konstantem Durchmesser. Die Fig. 5 zeigt die Teilchenzahlen als Funktion der Ionenmengen bei verschiedenen Kammerdurchmessern, bzw. ihnen äquivalenten Drucken. Man sieht in Fig. 5a, daß bei einem Kammerdurchmesser von 2,5 cm, bei dem beide Reichweiten in der Ionisationskammer noch nicht Platz haben, für beide Reichweiten die Teilchenzahl mit zunehmenden Ionenmengen sehr rasch abfällt. Die Fig. 5b zeigt einen doppelt so großen Radius. Hierbei ist die Teilchenzahl auf einen größeren Ionenmengenbereich verteilt. Die Fig. 5c ist für einen Kammerdurchmesser von 7,5 cm gerechnet, für den also die kurze Gruppe bereits innerhalb eines gewissen Winkelbereichs in der Kammer Platz

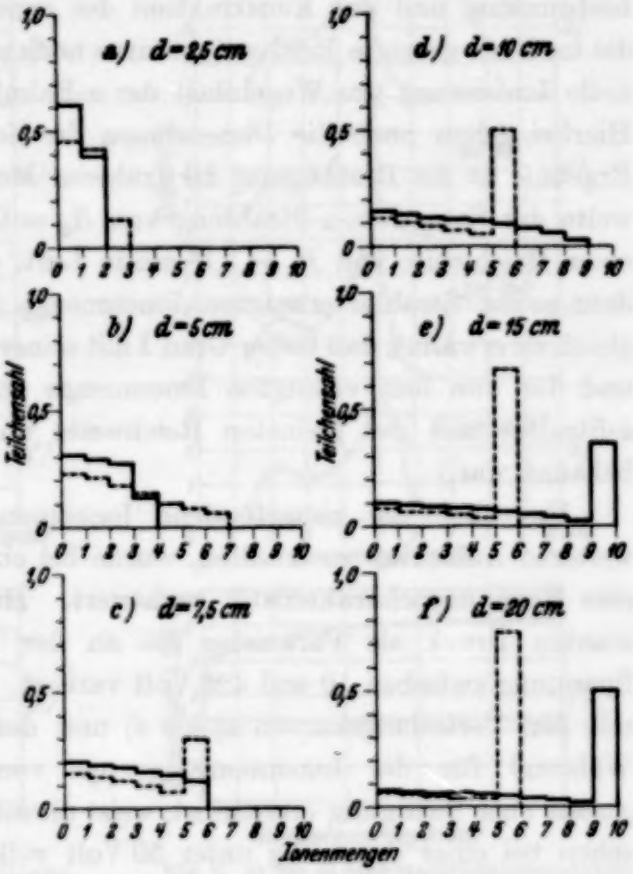


Fig. 5. Berechnete Verteilungskurven.
Ausgezogene Kurven: $R = 10$ cm.
Gestrichelte Kurven: $R = 5$ cm.

hat. Dementsprechend sehen wir ein deutliches Maximum für die der Reichweite von 5 cm zugeordnete Ionenmenge. Die weiteren Teile dieser Fig. 5 zeigen dann einleuchtend dies immer stärkere Anwachsen der Teilchenzahlen in den Maximalionenmengen.

Die Versuchsdaten für die zweite Meßreihe waren folgende: Das Elektrometer wurde nun bei einer Empfindlichkeit von 4600 E.Qu./mm benutzt. Die Messungen wurden wieder entsprechend den oben geschilderten durchgeführt. Die dabei erhaltenen Stoßhäufigkeitsverteilungskurven für den entscheidenden Druckbereich von 200 bis 600 mm CO_2 sind in der Fig. 6 wiedergegeben. Da bei Drucken über 600 mm keine Ionisationsänderung mehr stattfand, wie aus den ersten Messungen bekannt war, wurde dieser Bereich nicht noch einmal zur Untersuchung herangezogen. Die vom Druck abhängige Verschiebung der Ionenmengenmaxima dient zur Reichweitenbestimmung und zur Konstruktion der eigentlichen Bragg-Kurve, indem die im Bilde gezeigte Reichweitenkurve noch nach dem Wege (d. h. differentielle Ionisierung pro Wegeinheit der α-Bahn) differentiiert werden muß[1]). Hierbei gehen noch die Dimensionen der Ionisierungskammer ein. Das Ergebnis ist die Bestätigung der früheren Messungen: nämlich eine Reichweite der Samarium-α-Strahlung von $R_0 = 0{,}76$ cm in CO_2, entsprechend einer Reichweite von $R_0 = 1{,}16$ cm in Luft, und die Bestimmung der von dem neuen Strahler erzeugten Ionenmenge von 50000 E.Qu. (Zum Vergleich sei erwähnt, daß bisher Uran I mit seiner Reichweite von $R_0 = 2{,}53$ cm und der von ihm erzeugten Ionenmenge von $k = 116000$ E.Qu. als der α-Strahler mit der kleinsten Reichweite und der kleinsten Ionenmenge bekannt war.)

Um über die neugefundene Ionenmengengruppe von 23000 E.Qu. weiteren Aufschluß zu erhalten, wurde bei einem Druck von 450 mm CO_2 eine Spannungscharakteristik registriert. Hierzu wurde bei diesem konstanten Druck als Parameter die an der Ionisierungskammer liegende Spannung zwischen 10 und 420 Volt variiert. Das Ergebnis zeigt die Fig. 7 mit den Verteilungskurven a) bis e) und der Sättigungscharakteristik f). Während für die Ionenmengengruppe von 50600 E.Qu. bei 420 Volt gerade eben Sättigung erreicht ist, weist die zweite Gruppe von 23000 E.Qu. schon bei einer Spannung unter 50 Volt volle Sättigung auf. (Der Meßpunkt dieser Gruppe bei 10 Volt konnte nicht verwendet werden, wie es auf der entsprechenden Verteilungskurve (Fig. 7a) deutlich ersichtlich wird. Aber auf jeden Fall ist klar, daß auch bei 10 Volt keine Verschiebung der zweiten Spitze nach kleineren Ionenmengen und damit mangelnde Sättigung auftritt.

[1]) Vgl. hierzu ZS. f. Phys. **77**, 612, 1932.

Aus den beiden sich ergänzenden Meßreihen der Druckvariation und der Sättigungscharakteristik geht hervor, daß es sich bei der Reichweitengruppe von 1,16 cm in Luft mit der zugehörigen Ionenmenge von 50600 E. Qu. eindeutig um eine α-Strahlung des Samariums handelt, zumal auch die Geigersche Beziehung durch die gemessenen Größen erfüllt wird.

Hingegen erweist sich die andere Gruppe mit ihrer direkt gemessenen Ionenmenge von 23000 E. Qu. und der ebenfalls experimentell ermittelten

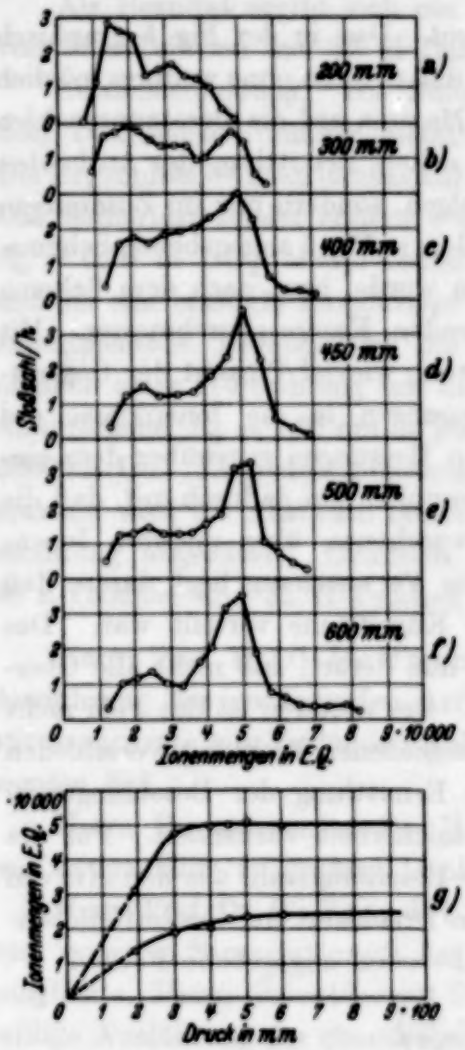


Fig. 6. a) bis f) Stoßhäufigkeitsverteilungskurven (druckabhängig). g) Reichweitekurven.

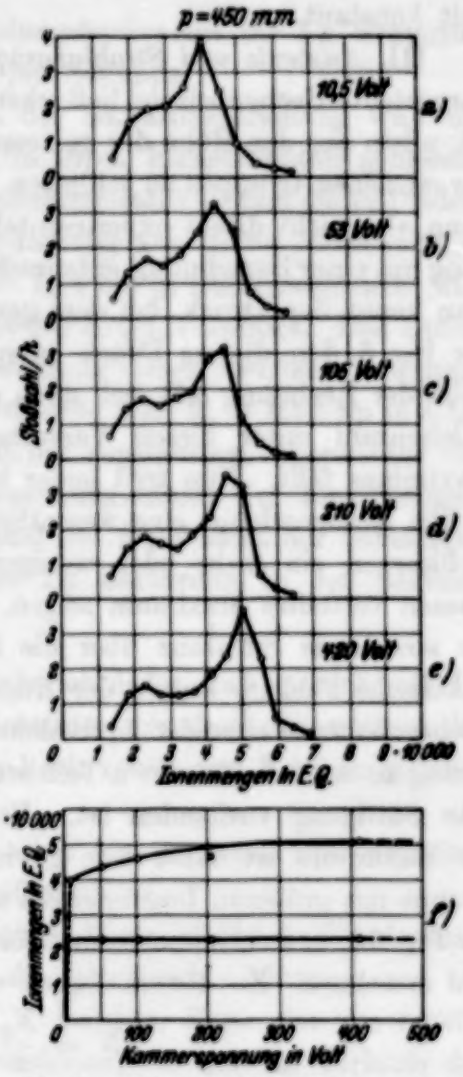


Fig. 7. a) bis e) Stoßhäufigkeitsverteilungskurven (spannungsabhängig). f) Sättigungscharakteristik.

Reichweite von $R_0 = 0{,}92$ cm in CO_2, entsprechend $R_0 = 1{,}3_7$ cm in Luft als H-Strahlung. Der größeren Reichweite ist eine geringere Ionenmenge zugeordnet. Beide sind für eine α-Strahlung nicht in Einklang

zu bringen, vielmehr findet diese Zuordnung in dem Ionisationsvermögen der H-Teilchen[1]) ihre Stütze.

Die Aussagen dieser Arbeit sind gegründet auf insgesamt rund 40000 Einzelteilchen, die in 2000 Registrierstunden aufgenommen wurden. Hierbei sind die umfangreichen Voruntersuchungen und Kontrollregistrierungen nicht mitgezählt. Die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit emittierten Teilchen war sowohl bei den verschiedensten Drucken als auch in den unterschiedlichsten Spannungsbereichen innerhalb der hohen Meßgenauigkeit konstant.

III. *Ausbeute und Strahlungsäquivalent.* Das in der Fig. 5 graphisch dargestellte Rechenbeispiel ließ erkennen, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, allein aus der Höhe der gemessenen Maxima auf die Besetzungszahlen der einzelnen Gruppen zu schließen. Die sichere Ermittlung der Ausbeuten kann also nicht direkt experimentell erfolgen, sondern nur im Zusammenhang mit einer Berechnung entsprechend dem in Fig. 5 angegebenen Schema. Man kennt den Druck, bei dem gemessen wurde, bzw. nach dem Schema der Fig. 5 den diesem Druck entsprechenden Kammerdurchmesser. Mit Hilfe der Rechnung läßt sich dann ermitteln, wieviel Prozent der Gesamtteilchenzahl unter diesen Versuchsbedingungen in die Ionenklasse des Maximums fällt. Nun tritt leider bei den Messungen gegenüber dem einfachen Rechenschema eine wesentliche Komplikation dadurch auf, daß die Meßkurven ein mehr oder weniger verwaschenes, über mehrere Ionenklassen verteiltes Maximum zeigen. Diese Verwaschung liegt daran, daß die strahlende Substanz über die halbe Kugelfläche verteilt war. Das elektrische Feld im Innern der Kugel ist nun derart, daß nicht alle Oberflächenelemente einander äquivalent sind. Des weiteren ist das Feld nicht homogen, so daß für die α-Teilchen verschiedener Richtung verschieden gute Sättigung vorhanden ist. Bei der Ermittlung der Besetzungszahl des Maximums ist daher eine gewisse Unsicherheit vorhanden. Für die Gruppe mit größeren Ionenmengen sei die Besetzungszahl aus den Kurven der Fig. 6d, e, f entnommen und für jeden Druckwert die Gesamtteilchenzahl errechnet. Zu diesem Zweck wird die oben angegebene Formel

$$N = \frac{N_0}{2}\left(1 - \frac{R}{2r}\right)$$

verwendet, die zunächst den prozentualen Anteil liefert. Da sich das Maximum der Ionenmengen nicht auf eine Ionenklasse beschränkte, wurde zur Auszählung der gemessenen Teilchenzahlen jeweils die Halbwertsbreite des Maximums verwertet. In gleicher Weise wurde die Ausbeute der H-Strahlung errechnet. Das Ergebnis dieser Verfahren ist in der Tabelle zu sehen.

[1]) K. Diebner, ZS. f. Phys. **77**, 58, 1932.

Druck p mm	Ausbeute %	Gemessene Teilchenzahl/h	Berechnete Gesamtteilchenzahl/h	
450	33,75	3,78	11,2	Gruppe I: 23000 E.Q.
500	32,0	4,02	12,6	H-Strahlung
600	28,9	3,55	12,3	Mittel: 12,0 Teilchen/0,1 mg · h
450	36,25	11,13	31,1	Gruppe II: 50000 E.Q.
500	34,4	10,90	31,7	α-Strahlung
600	31,6	10,53	33,2	Mittel: 32,0 Teilchen/0,1 mg · h

Als Resultat ergibt sich ein Strahlungsäquivalent für 1 g Samarium von 89 α-Teilchen und 33 H-Teilchen pro Sekunde.

Zusammenfassung. Die Ionisation der Samariumstrahlung wird mit dem Duantenelektrometer quantitativ in ihren Einzeleffekten gemessen. Die Ergebnisse — noch einmal kurz zusammengestellt — sind die folgenden: Das Samarium sendet erstens eine α-Strahlung aus, deren Reichweite zu $R_0 = 0{,}76$ in CO_2, entsprechend $R_0 = 1{,}16$ cm in Luft festgestellt wird und der eine erzeugte Ionenmenge von 50000 E.Qu. zukommt. Das andere experimentelle Ergebnis ist die Feststellung einer zweiten Strahlung, nämlich einer H-Strahlung mit der Reichweite von $R_0 = 0{,}92$ cm in CO_2, entsprechend $R_0 = 1{,}37$ cm in Luft mit der zugehörigen Ionenmenge von 23000 E.Qu. Aus den gemessenen Besetzungszahlen der Ionenmengenmaxima wird die Ausbeute berechnet und das Äquivalent der Samariumstrahlung abgeleitet. Demnach sendet 1 g Samarium in der Sekunde 89 α-Teilchen und 33 H-Teilchen aus.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danke ich dafür, daß er mich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit betraute, mir dazu die nötigen Institutsapparate zur Verfügung stellte und mir seine stete Förderung zuteil werden ließ.

Herrn Privatdozenten Dr. H. Pose bin ich für seine Unterstützung und tätige Hilfe zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. W. Prandtl, München, danke ich für die Überlassung von reinstem Samariumoxyd, das uns die quantitative Messung erst ermöglichte, Herrn Privatdozent Dr. R. Scholder, Halle, für die bereitwillige Ausführung der chemischen Operationen, die sich im Verlaufe der Arbeit des öfteren nötig machten.

Schließlich danken wir noch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die zur Verfügung gestellten Hilfsapparate.

Halle (Saale), Institut für Experimentalphysik der Martin Luther-Universität.

Ausstrahlung bei Stößen sehr schneller Elektronen.

Von **C. F. v. Weizsäcker**, zur Zeit in Kopenhagen.

(Eingegangen am 28. Februar 1934.)

Die Ausstrahlung wird in dem Koordinatensystem berechnet, in dem das stoßende Elektron anfangs ruht. Das Coulombfeld des „vorbeifliegenden" gestoßenen Atomkerns läßt sich dann als Strahlungsfeld auffassen; die Ausstrahlung ist Streuung dieser „Strahlung" nach der Klein-Nishina-Formel. Das Resultat ist innerhalb der verwendeten Näherung mit dem früherer Rechnungen identisch. Seine Herleitung und die Voraussetzungen für seine Gültigkeit werden anschaulich diskutiert.

Einleitung. Über die Wechselwirkung zwischen schnellen Elektronen und dem Strahlungsfeld sind in der letzten Zeit verschiedene Rechnungen angestellt worden[1]). Es handelte sich dabei um die Ermittlung der Wahrscheinlichkeit der folgenden beiden Prozesse:

1. Emission eines Lichtquants bei der Geschwindigkeitsänderung, die ein Elektron während des Vorbeifliegens an einem Atomkern erleidet (Bremsstrahlung).

2. Umwandlung eines sehr harten Lichtquants ($h\nu > 2mc^2$) in ein negatives und ein positives Elektron unter der Einwirkung des elektrischen Feldes eines Atomkerns (Paarerzeugung).

Die beiden Probleme sind mathematisch praktisch identisch; der erste Prozeß bedeutet das Herabfallen eines Elektrons aus einem höheren in einen tieferen Zustand positiver Energie, der zweite die Emporhebung eines Elektrons aus einem Zustand negativer Energie in einen Zustand positiver Energie. Dementsprechend gehen die Formeln für die Wahrscheinlichkeiten der beiden Prozesse — bei richtiger Berücksichtigung der für Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeiten verschiedenen Dimensions- und Normierungsfaktoren — durch Änderung des Vorzeichens der Energie des tieferen Zustandes auseinander hervor. Daß beide Prozesse nicht im Vakuum, sondern nur bei Anwesenheit eines Feldes stattfinden können, folgt aus der Bedingung der Erhaltung von Energie und Impuls; der Atomkern muß den bei der Umwandlung von Elektronenenergie in Strahlungsenergie entstehenden Impulsexzeß übernehmen.

---

[1]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **84**, 145, 1933; J. R. Oppenheimer u. M. S. Plesset, Phys. Rev. **44**, 53, 1933; W. Heitler u. F. Sauter, Nature **132**, 892, 1933; W. Heitler und H. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) im Erscheinen. Ich bin Herrn Dr. Sauter und Herrn Dr. Bethe für die briefliche Mitteilung ihrer Resultate sehr dankbar.

Im folgenden soll auf eine Methode zur Behandlung des Problems hingewiesen werden, die auf einen Gedanken von Fermi[1]) zurückgeht, und die besonders von Williams[2]) auf verschiedene Probleme mit Erfolg angewandt wurde. Diese Methode, die den Vorteil größerer Einfachheit und Anschaulichkeit hat, erlaubt zwar im allgemeinen nur eine näherungsweise Behandlung. Wir werden aber sehen, daß der prozentuale Fehler beliebig klein wird, wenn nur die Anfangsenergie des Elektrons groß genug war. Dies gilt jedenfalls für den im folgenden ausführlich behandelten Fall des unabgeschirmten Coulomb-Feldes; bei der unmittelbaren Übertragung der Methode auf abgeschirmte Felder, die sich mühelos durchführen läßt (s. § 4, 2), bleibt der Fehler dagegen noch von der Größenordnung $1/\log 137$. Da die Methode von einer anschaulichen Vorstellung ausgeht, die dem Prozeß 1 (Bremsstrahlung) entspricht, wird im folgenden nur von diesem die Rede sein; die Resultate lassen sich aber natürlich sofort auf den Prozeß der Paarerzeugung übertragen.

§ 1. Klassischer Grenzfall. Es soll zunächst eine Abschätzung für die Ausstrahlung angegeben werden, die man nach der klassischen (d. h. hier der relativistischen, aber nicht quantenmechanischen) Theorie zu erwarten hätte (vgl. dazu auch Heitler, l. c. § 6, 3).

Es fliege ein Elektron der Gesamtenergie $\xi \cdot mc^2$ an einem Atomkern der Ladung Ze vorbei. ξ ist mit der Geschwindigkeit $v = \beta c$ des Elektrons durch die Gleichung

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{1}$$

verbunden. ξ sei groß gegen 1; wir vernachlässigen alle Effekte der Größenordnung $1/\xi$. Wir dürfen ferner in dem Gebiet, in dem die klassische Rechnung überhaupt einen Sinn hat, die Bahn des Elektrons im Kernfeld als praktisch geradlinig ansehen; der kleinste Abstand dieser Geraden vom Kern (der Stoßparameter) heiße r. Es erweist sich schon hier und noch mehr in der quantenmechanischen Rechnung als bequem, die Berechnung der Ausstrahlung in dem Koordinatensystem vorzunehmen, in dem das Elektron anfänglich ruht (Ruhsystem), und erst nachträglich durch Lorentz-Transformation in das physikalisch interessierende System zurückzukehren, in dem der Kern ruht (Kernsystem). Alle im Ruhsystem gemessenen Größen sollen durch einen Strich bezeichnet werden. Ferner sollen noch

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924. — [2]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 163, 1933, sowie eine im Erscheinen begriffene Fortsetzung dieser Arbeit.

zwei Abkürzungen eingeführt werden: die Compton-Wellenlänge heiße $2\pi\lambda$, der Elektronenradius d:

$$\lambda = \frac{\hbar}{mc}, \quad d = \frac{e^2}{mc^2}, \quad \lambda = \frac{\hbar c}{e^2} d. \tag{2}$$

Wir haben nun das Feld des Kerns im Ruhsystem zu bestimmen. Es ergibt sich aus dem ruhenden Coulomb-Feld, das im Kernsystem besteht, nach den bekannten relativistischen Transformationsformeln ($\parallel$ und $\perp$ beziehen sich auf die Richtung des für die Transformation charakteristischen Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{v}$):

$$\mathfrak{E}'_\parallel = \mathfrak{E}_\parallel, \quad \mathfrak{E}'_\perp = \frac{\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]\right)_\perp}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{3a}$$

$$\mathfrak{H}'_\parallel = \mathfrak{H}_\parallel, \quad \mathfrak{H}'_\perp = \frac{\left(\mathfrak{H} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{E}]\right)_\perp}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{3b}$$

Die zur Flugrichtung senkrechte Komponente des Kernfeldes wird also mit dem Faktor ξ multipliziert; wir können daher die parallele Komponente gegen sie vernachlässigen. Dagegen wird durch die Lorentz-Kontraktion die Breite des Gebiets, in dem eine merkliche Kraft herrscht, und damit die Dauer t des Stoßprozesses um den Faktor $1/\xi$ herabgesetzt. Da das Elektron anfangs ruht und, solange $r \gg Z \cdot d$, durch den Stoß im ganzen eine wesentlich kleinere Geschwindigkeit als c erhält, können wir die pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie S' nach der Formel

$$S' = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}(\ddot{\mathfrak{r}})^2 \tag{4}$$

berechnen; für die im ganzen ausgestrahlte Energie $\eta' \cdot mc^2$ ergibt sich daraus bei Einsetzung eines mittleren Feldes für die ganze Stoßdauer größenordnungsmäßig

$$\eta' mc^2 = S' \cdot t \simeq \frac{e^2}{c^3}\left(\frac{e\bar{\mathfrak{E}}}{m}\right)^2 \cdot t = \frac{e^2}{c^3} \cdot \frac{e^2}{m^2} \cdot \left(\frac{Ze}{r^2}\xi\right)^2 \cdot \frac{r}{c\xi} = Z^2 \frac{d^3}{r^3} \xi\, mc^2. \tag{5}$$

Um hieraus die im Kernsystem ausgestrahlte Energie berechnen zu können, müssen wir noch ihre Verteilung über die Richtungen im Raum beachten. Zufolge der Transformationsformel für die Energie, die für Licht die Form

$$E = \frac{E' - \beta c p'_\parallel}{\sqrt{1-\beta^2}} = E'(1 - \beta\cos\Theta)\,\xi \tag{6}$$

(Θ = Winkel zwischen der Flugrichtung des Kerns und der Emissionsrichtung der Strahlung im Ruhsystem) annimmt, wird in der Flugrichtung des Kerns emittierte Strahlung mit dem Faktor $(1-\beta)\,\xi \simeq {}^1/_2\,\xi$, entgegengesetzt gerichtete Strahlung dagegen mit dem Faktor $(1+\beta)\,\xi \simeq 2\,\xi$ multipliziert. Andererseits ist die emittierte Strahlung axialsymmetrisch um die Richtung der Beschleunigung des Elektrons verteilt, die ihrerseits auf der Flugrichtung des Kerns senkrecht steht; man hat daher (5) noch mit einem Faktor der Größenordnung ξ zu multiplizieren. So folgt

$$\eta \simeq Z^2 \frac{d^2}{r^3}\,\xi^2. \tag{7}$$

η/ξ, der Bruchteil der Gesamtenergie, der beim Stoßabstand r emittiert wird, über alle möglichen Stoßabstände integriert, liefert den „Wirkungsquerschnitt" des Kerns für diesen Strahlungsprozeß. Wir wollen uns jedoch bei der Integration auf diejenigen Stoßabstände beschränken, bei denen die Voraussetzung von (7), die klassische Theorie der Ausstrahlung, noch gilt, und den Teil des Wirkungsquerschnitts, den wir so erhalten, dann mit dem von Heitler und Sauter quantenmechanisch berechneten Gesamtquerschnitt vergleichen.

Die Gültigkeitsgrenze der klassischen Rechnung ergibt sich daraus, daß wir das Elektron quantentheoretisch nicht genauer als mit einer Ortsunbestimmtheit $\Delta x \gg \hbar/mc$ lokalisieren dürfen, weil sonst seine in die Berechnung der Ausstrahlung eingehende Geschwindigkeit völlig unbestimmt wird. Ein solches Wellenpaket wird sich aber nur solange nach der klassischen Theorie bewegen, als das äußere Feld nicht auf Strecken von der Größenordnung Δx merklich variiert. Die Breite, innerhalb deren das lorentzkontrahierte Coulomb-Feld stark variiert, ist aber r/ξ. Also gilt die klassische Rechnung unter der Bedingung

$$r \gg \lambda\,\xi. \tag{8}$$

Der Beitrag des durch (8) erlaubten Gebiets zum Wirkungsquerschnitt ist

$$q_{\text{klass.}} \simeq \int_{\lambda\xi}^{\infty} \frac{\eta}{\xi}\,r\,dr = \frac{Z^2 d^3}{\lambda} \simeq \frac{Z^2 d^3}{137}. \tag{9}$$

Die Formel von Heitler und Sauter lautet dagegen

$$q = \frac{Z^2 d^2}{137}\left[4\log 2\xi - \frac{4}{3}\right]. \tag{10}$$

Unsere Abschätzung hat also nahezu die richtige Größenordnung geliefert. Die durch das logarithmische Glied in (10) ausgedrückte Abhängigkeit

des Wirkungsquerschnitts von ξ ergibt sich jedoch erst durch eine Berücksichtigung der kleineren Stoßradien, zu der ein quantenmechanisches Analogon der Methode dieses Paragraphen notwendig ist.

§ 2. Idee der quantenmechanischen Rechnung. Fehlerabschätzung. Wollten wir die klassische Rechnungsweise unmittelbar in die Quantenmechanik übertragen, so würde die Rechnung sehr kompliziert. Wir können die Schwierigkeiten jedoch an eine Stelle schieben, wo sie seit langem gelöst sind, indem wir das Kernfeld als Strahlungsfeld auffassen, und die Ausstrahlung durch das Elektron, die es verursacht, als Streuung nach der Formel von Klein und Nishina berechnen.

Zwar läßt sich das Coulomb-Feld als Ganzes nicht wie ein Strahlungsfeld als Superposition transversaler ebener Wellen darstellen, da es nicht divergenzfrei ist. Für die Berechnung der Ausstrahlung ist jedoch nur der zeitliche und räumliche Verlauf des Feldes in dem Raumgebiet wichtig, in dem sich das Elektron befindet. Wenn dieses Gebiet klein ist, so daß man darin von der Variation der Feldstärken *senkrecht* zur Fortpflanzungsrichtung der Felderregung (d. h. zur Flugrichtung des Kerns) absehen kann, und wenn die Geschwindigkeit des Kerns und damit seines ganzen Feldes sich von der Lichtgeschwindigkeit nur noch wenig unterscheidet, so läßt sich der Gesamtverlauf des Feldes in diesem Gebiet nahezu als Überlagerung transversaler ebener Wellen darstellen, die sich in der Flugrichtung des Kerns fortpflanzen; man hat dann also nur den zeitlichen Verlauf der Feldstärken für jeden Stoßabstand einzeln einer Fourier-Analyse zu unterwerfen.

Wir wollen den Genauigkeitsgrad dieser Annäherung untersuchen. Die Ersetzung des Kernfeldes durch ein Strahlungsfeld enthält vier Ungenauigkeiten:

1. Das Kernfeld bewegt sich nicht genau mit der Lichtgeschwindigkeit.
2. Das Kernfeld ist nicht streng transversal.
3. Elektrische und magnetische Feldstärke sind im Kernfeld nicht genau gleich groß.
4. Das Kernfeld variiert auch innerhalb des vom Elektron eingenommenen Raumgebiets noch senkrecht zur Bewegungsrichtung.

Die erste Ungenauigkeit ist von der Größenordnung $1/\xi^2$. ξ ist ja mit der Kerngeschwindigkeit durch (1) verbunden; daraus folgt

$$\frac{c-v}{c} = 1-\beta = \frac{1}{2\xi^2}. \tag{11}$$

Die zweite Ungenauigkeit ist von der Größenordnung $1/\xi$. Denn nach (3) unterscheiden sich die senkrechten Feldkomponenten von den parallelen um den Faktor ξ.

Die dritte Ungenauigkeit ist nach (11) wieder von der Größenordnung $1/\xi^2$, da sie nur davon herrührt, daß in (3a) $\mathfrak{E}$, in (3b) dagegen $\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{E}\right]$ vorkommt.

Die vierte Ungenauigkeit hängt vom Stoßabstand ab. Da das Wellenpaket des Elektrons mindestens die Breite λ haben muß, ist die Variation der Feldstärke quer durch das Wellenpaket

$$\Delta\mathfrak{E} = \frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial r}\lambda = \frac{2Ze}{r^3}\xi\lambda, \tag{12}$$

und die relative Variation

$$\frac{\Delta\mathfrak{E}}{\mathfrak{E}} = \frac{2\lambda}{r}. \tag{13}$$

Dies ist $\sim 1/\xi$ für $r = \lambda\xi$ und wird von der Größenordnung 1 für $r = \lambda$. Für $r < \lambda$ würde die Methode also völlig versagen; da die Rechnung jedoch zeigen wird, daß die Ausstrahlung schon beim Stoßabstand $r \sim \lambda\xi$ wesentlich zu werden beginnt, wird der relative Fehler, den die Vernachlässigung dieser Variation verursacht, im Mittel über alle Stoßabstände $> \lambda$ doch mit wachsendem ξ verschwinden.

Wir dürfen also erwarten, daß unsere Methode bis auf Fehler der Größenordnung $1/\xi$ die richtige Ausstrahlungswahrscheinlichkeit liefert, wenn wir noch zeigen können, daß bei Stoßabständen $< \lambda$, wo sie nicht mehr zuständig ist, keine mit dem integrierten Effekt für größere r vergleichbare Ausstrahlung mehr erfolgt. Um das einzusehen, vergleichen wir ein Wellenpaket in großem Abstand vom Kern mit einem Wellenpaket, durch das (im Ruhsystem) der Kern hindurchfliegt. Im ersten Fall erfahren, wegen der Konstanz der Kraft quer durch das Wellenpaket, alle seine Teile dieselbe Beschleunigung, und die von den verschiedenen Raumpunkten im Wellenpaket emittierten Strahlungen werden sich in der Weise superponieren, wie es bei der Ableitung der Klein-Nishina-Formel vorausgesetzt ist. Im zweiten Fall erfahren dagegen solche Teile der Ladungsverteilung, die auf verschiedenen Seiten der Bahn des Kerns liegen, Beschleunigungen von entgegengesetzter Richtung, und die von ihnen emittierten Strahlungen schwingen daher mit entgegengesetzter Phase. Solange das Wellenpaket klein ist gegen die Wellenlänge des emittierten Lichtes, wird seine Ausstrahlung infolgedessen durch Interferenz ausgelöscht werden. Nun zeigt die Rechnung (vgl. § 4, 1), daß von allen Wellenlängen, die in

der Fourier-Analyse des Coulomb-Feldes enthalten sind, nur die (verglichen mit der Halbwertsbreite des lorentzkontrahierten Feldes bei den entscheidenden Stoßradien) langen Wellenlängen der Größenordnung λ für die Streuung wesentlich sind. Die Wellenpakete, mit denen wir noch rechnen dürfen, sind also nicht mehr wesentlich größer als die Wellenlänge des Streulichtes, und wir haben daher auch kein Anwachsen der Ausstrahlung mehr zu erwarten, wenn sie dem Kern so nahe kommen, daß er durch sie hindurchfliegen kann. Wir werden folglich in den künftigen Rechnungen $\sim \lambda$ als minimalen Stoßabstand einsetzen.

§ 3. Berechnung der Ausstrahlung im Coulomb-Feld. Sei $\hbar\omega = \alpha \cdot mc^2$ die Energie des emittierten Lichtquants ($\varepsilon = \alpha/\xi$ bezeichne dieselbe Energie, gemessen in Einheiten der Primärenergie des Elektrons), so ist nach den Rechnungen von Heitler und Sauter der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Emission eines Quants zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$

$$\mathrm{d}q = \frac{4Z^2d^2}{137}\,\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\varepsilon}\left[\frac{4}{3}(1-\varepsilon)+\varepsilon^2\right]\left(\log 2\xi\,\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}-\frac{1}{2}\right). \tag{14}$$

Diese Formel soll folgendermaßen abgeleitet werden: Zunächst wird für jeden Stoßabstand die Fourier-Analyse des über das Elektron wegstreichenden Kernfeldes vorgenommen. Aus jeder Komponente wird ein gewisser Bruchteil herausgestreut mit einer aus der Klein-Nishina-Formel folgenden Intensitätsverteilung über die Streuwinkel. Die Frequenz ω' des gestreuten Lichtes folgt aus der Frequenz ω_0' der Komponente, der es entstammt, und dem Streuwinkel nach der Comptonschen Formel. Nun geht man durch Lorentz-Transformation ins Kernsystem über und faßt alle diejenigen Streustrahlungen zusammen, die hier Frequenzen zwischen ε und $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ haben. Zu jeder Streurichtung gibt es nur eine primäre Fourier-Komponente, die nach der Energie-Impulsbedingung beim Compton-Effekt gerade die richtige gestreute Frequenz liefert; somit ist nur eine einmalige Integration über alle Streuwinkel und dann eine Integration über alle Stoßabstände notwendig. Größen der Ordnung $1/\xi$, für die das Verfahren nach § 2 ohnehin versagt, sollen bei dieser Rechnung stets vernachlässigt werden.

Wir haben zunächst die Intensität der auf das Elektron fallenden „Strahlung" zu bestimmen, d. h. die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tretende Energie. Sie ist gegeben durch den Poyntingschen Vektor

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]. \tag{15}$$

Da die im ganzen eingestrahlte Energie endlich ist (der Energieinhalt des Coulomb-Feldes in dem unendlich langen Zylinder, den das Elektron beim Stoß durchstreicht), interessiert uns das Zeitintegral von $\mathfrak{S}$ bzw. sein Absolutbetrag

$$F = \int |\mathfrak{S}| \, \mathrm{d}t = \frac{3}{32} \frac{Z^2 e^2}{r^3} \xi. \tag{16}$$

Zur spektralen Zerlegung dieses Feldes brauchen wir die Fourier-Komponenten der elektrischen Feldstärke; da wir von dieser nur den zur Bahn senkrechten Anteil berücksichtigen, der in der Zeit symmetrisch ist, schreiben wir

$$\mathfrak{E}_\perp = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty f(\omega_0') \cos \omega_0' t \, \mathrm{d}\omega_0' \tag{17}$$

und erhalten

$$f(\omega_0') = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_\perp \cos \omega_0' t \, \mathrm{d}t = \frac{Ze\xi}{\sqrt{\pi}} \int_{+\infty}^{+\infty} \frac{r \cos \omega_0' t \, \mathrm{d}t}{(r^2 + c^2 \xi^2 t^2)^{3/2}}. \tag{18}$$

Es gilt dann

$$\int_0^\infty f^2(\omega_0') \, \mathrm{d}\omega_0' = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_\perp^2 \, \mathrm{d}t = \int_{-\infty}^{+\infty} |[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]| \, \mathrm{d}t = \frac{4\pi}{c} F. \tag{19}$$

Daher liegt es nahe, $F_{\omega_0'} = \frac{c}{4\pi} f^2(\omega_0')$ als das Zeitintegral der Intensität pro Frequenzintervall zu bezeichnen und als Ausgangspunkt für die Berechnung der Streuung nach der ja nur auf monochromatisches Licht anwendbaren Klein-Nishina-Formel zu verwenden. Diesem Rechenverfahren liegt natürlich die Voraussetzung zugrunde, daß die Wirkungen der verschiedenen Frequenzen in der Fourier-Analyse überhaupt getrennt berechnet werden dürften, d. h. daß es erlaubt sei, von der zwischen ihnen bestehenden Phasenbeziehung abzusehen (zur Rechtfertigung dieser Annahme vgl. § 4, 3.).

Die Auswertung des Integrals (18) führt auf Zylinderfunktionen; bei dem hier angestrebten Genauigkeitsgrad genügt jedoch die folgende Schematisierung. Die in (18) als Faktor von $\cos \omega_0' t$ auftretende Feldstärke hat als Funktion der Zeit ein steiles Maximum bei $t = 0$; solange $1/\omega_0'$ klein ist gegen die Halbwertsbreite dieser Funktion (d. h. gegen die Stoßzeit)

ist der cos mit ihr verglichen langsam veränderlich, und $f(\omega_0)$ hat nahezu den konstanten Wert

$$f\left(\omega_0' < \frac{c\,\xi}{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_\perp(t)\,\mathrm{d}t = \frac{2Ze}{\sqrt{\pi}\,r\,c}. \tag{20}$$

Ist $1/\omega_0'$ umgekehrt groß gegen die Stoßzeit, so verschwindet das Integral durch Interferenz. Wenn wir f unterhalb einer gewissen Grenzfrequenz konstant annehmen und oberhalb derselben gleich Null setzen, begehen wir daher keinen großen Fehler; der besondere Umstand, daß sich überhaupt nur die kleinen Primärfrequenzen $\omega_0 \sim \frac{mc^2}{\hbar}$ als wesentlich erweisen (vgl. § 4, 1.), bewirkt, daß die Abweichung in der hier vernachlässigten Größenordnung bleibt. Die Grenzfrequenz setzen wir ungefähr gleich der Stoßzeit; ihre genaue Festlegung [d. h. die exakte Angabe des Faktors k in Gleichung (21), dessen Größenordnung 1 ist] wird sich für unsere Zwecke als unnötig herausstellen. Führen wir noch die dimensionslose Frequenzvariable $\alpha_0' = \frac{\hbar\omega_0'}{mc^2}$ ein, so folgt

$$F_{\alpha_0'}\,\mathrm{d}\alpha_0' = \begin{cases} \dfrac{Z^2e^2}{\pi^2r^2\lambda}\,\mathrm{d}\alpha_0' & \left(\alpha_0' < k\dfrac{\lambda\,\xi}{r}\right), \\ 0 & \left(\alpha_0' > k\dfrac{\lambda\,\xi}{r}\right). \end{cases} \tag{21}$$

Nach Klein und Nishina ist nun die aus dem Frequenzintervall $\mathrm{d}\alpha_0'$ ins Winkelintervall $\mathrm{d}\Omega$ gestreute Energie

$$mc^2 \cdot \mathrm{d}\eta'(r, \alpha_0, \Theta)$$
$$= F_{\alpha_0'}\frac{d^2}{2}\,\frac{1+\cos^2\Theta}{[1+\alpha_0'(1-\cos\Theta)]^3}\left(1+\alpha_0'^2\,\frac{(1-\cos\Theta)^2}{(1+\cos^2\Theta)[1+\alpha(1-\cos\Theta)]}\right)\mathrm{d}\alpha_0'\,\mathrm{d}\Omega. \tag{22}$$

Die Primärfrequenz α_0' hängt mit der gestreuten Frequenz α' nach der Comptonschen Formel

$$\alpha_0' = \frac{\alpha'}{1-\alpha'(1-\cos\Theta)} \tag{23}$$

zusammen; aus α' und Θ folgt die gestreute Frequenz im Kernsystem nach (6). (23) und (6) ergeben zusammen

$$\alpha_0' = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)(1-\cos\Theta)}, \quad \mathrm{d}\alpha_0' = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{(1-\varepsilon)^2(1-\cos\Theta)}. \tag{24}$$

Damit erhalten wir für die in das Frequenzintervall $\mathrm{d}\varepsilon$ und das Winkelintervall $\mathrm{d}\Omega$ gestreute Energie aus (23)

$$m c^2 \cdot \mathrm{d}\,\eta\,(r, \varepsilon, \Theta) = F_\varepsilon \frac{d^2}{2}\left[(1 + \cos^2\Theta)\,(1 - \varepsilon) + \varepsilon^2\right] \mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\Omega. \quad (25)$$

F_ε hat denselben konstanten Wert wie $F_{\alpha_0'}$ in (21); die Bedingung $\alpha_0' \leqq \frac{\lambda\xi}{r}$ formt sich nach (24) um in

$$\cos\Theta \leqq \frac{1 - \varepsilon\left(1 + \frac{r}{k\lambda\xi}\right)}{1 - \varepsilon}. \quad (26)$$

Diese Bedingung hat ungefähr den folgenden anschaulichen Sinn: Das Coulomb-Feld enthält nicht beliebig hohe Frequenzen, und es ist daher unter Umständen die vorgegebene Endfrequenz ε so hoch, daß sie im Streulicht gar nicht mehr vorkommen kann. Dies geschieht nach (26) am frühesten bei kleinen Streuwinkeln Θ; denn hier verliert das Licht zwar beim Compton-Effekt nur wenig Energie, seine Frequenz wird aber durch die Lorentz-Transformation, die den Kern exakt zur Ruhe bringt, sehr stark herabgesetzt. Das unter $\Theta = \pi$ gestreute Licht hat dagegen höchstens (bei unendlich harter Primärstrahlung) die Compton-Frequenz, gewinnt aber durch die Lorentz-Transformation wieder den Faktor 2ξ. Bei hinreichend kleinen Maximalfrequenzen der Fourier-Analyse des Coulomb-Feldes (d. h. bei hinreichend großen Stoßabständen) wird jedoch die Streustrahlung unter keinem Winkel mehr genügend frequent sein; dem entspricht, daß (26) überhaupt nur erfüllbar ist, solange

$$\frac{r}{\lambda\xi} \leqq k\frac{2\,(1 - \varepsilon)}{\varepsilon}. \quad (27)$$

Die im ganzen in das Frequenzintervall $\mathrm{d}\varepsilon$ emittierte Energie ergibt sich durch Integration von (25) über alle durch (26) erlaubten Winkel. Die Rechnung wird noch vereinfacht, wenn wir von vornherein die Bedingung (27) in Betracht ziehen. Sie besagt, daß $r/\lambda\xi$ (außer für die im Gesamtresultat unwichtigen sehr kleinen Werte von ε) nicht wesentlich größer als 1 werden kann. An der unteren Grenze ($\sim \lambda$) ist diese Größe von der Ordnung $1/\xi$, und wir erhalten daher, wenn wir sie in den Formeln neben Größen der Ordnung 1 vernachlässigen, im ganzen nur einen Fehler in den Gliedern der Ordnung $1/\xi$.

Damit reduziert sich (26) auf die triviale Bedingung $\cos\Theta \leqq 1$, und wir erhalten

$$\mathrm{d}\,\eta\,(r, \varepsilon) = 2\pi F_\varepsilon \frac{d^2}{m c^2}\left[\frac{4}{3}(1 - \varepsilon) + \varepsilon^2\right] \mathrm{d}\varepsilon. \quad (28)$$

Die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit ist gleich dieser Energie, dividiert durch die Energie des emittierten Quantums:

$$\mathrm{d}\,w(r,\varepsilon) = \frac{\mathrm{d}\,\eta}{\varepsilon} = \frac{2}{\pi}\,\frac{Z^2 d^3}{\lambda r^3}\left[\frac{4}{3}(1-\varepsilon)+\varepsilon^2\right]\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{\varepsilon}. \tag{29}$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt wird schließlich

$$\mathrm{d}\,q(\varepsilon) = 2\pi \int_{\lambda}^{2k\lambda\xi\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}} \mathrm{d}\,w(r,\varepsilon)\,r\,\mathrm{d}\,r = \frac{4Z^2 d^2}{137}\left[\frac{4}{3}(1-\varepsilon)+\varepsilon^2\right]\log\frac{2k\xi(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\cdot\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{\varepsilon}. \tag{30}$$

Dieser Ausdruck ist mit dem ersten Glied von (14) bis auf den Zahlfaktor k unter dem Logarithmus identisch; die darin liegende Unbestimmtheit ist jedoch bereits von der Größenordnung der hier vernachlässigten Glieder.

§ 4. Erläuterungen und Ergänzungen. 1. Verzichten wir auf Ableitung des *differentiellen* Wirkungsquerschnitts, so läßt sich der für die Formel von Heitler und Sauter charakteristische Faktor $\log\xi$ durch die folgende zusammenfassende Überschlagsrechnung anschaulich herleiten. Die am Ort des Elektrons im ganzen durch die Flächeneinheit tretende Energie ist größenordnungsmäßig gleich dem Energiestrom mal der Stoßzeit t, d. h. nach (15) und wegen $|\mathfrak{E}| \simeq |\mathfrak{H}|$:

$$F \simeq c\,\mathfrak{E}^2_{\max}\cdot t. \tag{31}$$

Die Fourieranalyse des Kernfeldes enthält mit gleicher Intensität alle Frequenzen von Null bis $1/t$. Die Energie pro Frequenzintervall ist also

$$F_{\omega_0'}\,\mathrm{d}\,\omega_0' \simeq c\,\mathfrak{E}^2 t^2\,\mathrm{d}\,\omega_0' = c\left(\frac{Ze}{r^2}\,\xi\right)^2\left(\frac{r}{c\,\xi}\right)^2\mathrm{d}\,\omega_0' = \frac{Z^2e^2}{cr^2}\,\mathrm{d}\,\omega_0'. \tag{32}$$

Von allen Primärfrequenzen haben wir nun überhaupt nur diejenigen zu berücksichtigen, die nicht wesentlich größer als $\frac{mc^2}{h}$ ($\alpha_0 \lesssim 1$) sind. Denn wie sich aus (22) durch Lorentz-Transformation und Integration über die Winkel herleiten läßt, nimmt die Ausstrahlungswahrscheinlichkeit für große α_0 wie $\frac{\log\alpha_0}{\alpha_0^2}$ ab. Der Faktor $\frac{1}{\alpha_0}$, um den sich dieser Ausdruck von der Streuwahrscheinlichkeit nach Klein und Nishina unterscheidet $\left(\text{diese geht ja mit } \frac{\log\alpha_0}{\alpha_0}\right)$, rührt von der Lorentz-Transformation her: der größte Teil der gesamten Streuenergie geht nach vorn — für große α_0 wird die Hälfte der Energie in das Winkelintervall zwischen $\Theta = \pm\frac{1}{\alpha_0}$

gestreut —, und dieser Anteil erhält bei der Lorentz-Transformation einen sehr kleinen Faktor. Die gesamte ausgestrahlte Energie wird also

$$\eta \simeq \xi d^2 \int_0^{\frac{m c^2}{h}} F_{\omega_0'} \, \mathrm{d}\omega_0' = \xi d^2 \frac{m c^2}{h} \frac{Z^2 e^2}{c r^2} = \frac{Z^2 d^2}{137} \cdot \frac{\xi m c^2}{r^2}. \tag{33}$$

Der Faktor d^2, der in (33) auftritt, rührt von der Thomson- bzw. Klein-Nishina-Formel her, der Faktor ξ von der Lorentz-Transformation (vgl. § 1). Bei der Integration über die Stoßabstände wählen wir nun als untere Grenze wieder λ, und als obere Grenze $\lambda\xi$, da oberhalb dieses Abstandes nach § 1 die klassische Abschätzung gilt, deren Gesamtergebnis von der hier vernachlässigten Größenordnung ist. So folgt für den Wirkungsquerschnitt

$$q \simeq \int_{\lambda}^{\lambda\xi} \frac{\eta}{\xi m c^2} r \, \mathrm{d}r = \frac{Z^2 d^2}{137} \int_{\lambda}^{\lambda\xi} \frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{Z^2 d^2}{137} \log \xi. \tag{34}$$

2. Da wesentliche Beiträge zur Ausstrahlung, insbesondere das logarithmische Anwachsen mit ξ, von großen Stoßabständen herrühren, ist es klar, daß die Berücksichtigung der Abschirmung die Formel wesentlich ändern wird. Qualitativ läßt sich die Änderung leicht übersehen, wenn wir als obere Grenze der Integration in (34) nicht $\lambda\xi$, sondern (für $\xi > 137\, Z^{-1/3}$) den Abschirmungsradius $a_0 Z^{-1/3}$ (a_0 = Wasserstoffradius) einsetzen; wir erhalten

$$q \simeq \frac{Z^2 d^2}{137} \log \frac{a_0 Z^{-1/3}}{\lambda} = \frac{Z^2 d^2}{137} \log \frac{137}{Z^{1/3}}, \tag{35}$$

in Übereinstimmung mit der ersten Näherung der von Bethe (l. c.) abgeleiteten Formel.

In der bisher benutzten, hier freilich nicht mehr sehr genauen Näherung, in der das erste, logarithmische Glied der Formel für den Wirkungsquerschnitt als groß gegen die übrigen angesehen wird, läßt sich übrigens auch der differentielle Wirkungsquerschnitt für ein abgeschirmtes Feld nach der Thomas-Fermi-Methode ohne neue Rechnung bestimmen. Zunächst ist es klar, daß sich für Frequenzen des emittierten Lichtes, bei denen der durch (27) gegebene obere Grenzradius kleiner ist als der Abschirmungsradius, gar nichts ändert. Für die übrigen Frequenzen haben wir zu beachten, daß (28), vom Werte der Funktion F_s abgesehen, ohne Bezugnahme auf die spezielle Form des Atompotentials abgeleitet ist. Bei Stoßabständen, die klein gegen den Abschirmungsradius sind, gilt das Coulomb-Gesetz in hinreichender Näherung; hier dürfen wir daher für F_s den im Coulomb-

Feld gültigen Wert benutzen. Im äußeren Gebiet fällt F_ε relativ rasch gegen Null ab. Wir berücksichtigen das hinreichend genau durch Einsetzung eines Stoßabstandes der Größenordnung $a_0 Z^{-1/3}$ als oberer Integrationsgrenze; der Faktor von der Größenordnung 1, um den dieser Abstand dabei unbekannt bleibt, tritt nur unter dem Logarithmus auf, wo in der verwendeten Methode ohnehin ein Zahlfaktor unbestimmt ist. Wir erhalten so

$$\mathrm{d}\,q\,(\varepsilon) = \frac{4\,Z^2 d^2}{137}\left[\frac{4}{3}(1-\varepsilon)+\varepsilon^2\right]\log\frac{137}{Z^{1/3}}\,\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{\varepsilon}. \tag{36}$$

3. Schließlich soll ein möglicher Einwand gegen die hier verwendete Rechenmethode noch kurz besprochen werden. Wir haben die Streuung jeder Fourier-Komponente für sich berechnet, ohne uns um die Phasenbeziehung zu kümmern, die zwischen ihnen besteht. Es ist die Frage, ob nicht die Interferenz der Streuwellen unsere Resultate für die emittierte Energie ändern könnte. Zur Illustration der Wichtigkeit der Phasenbeziehungen könnte darauf hingewiesen werden, daß das Coulomb-Feld einen einseitigen Stoß auf das Elektron ausübt, während die einzelnen ebenen Wellen, aus denen wir es superponieren, die Richtung auf den Kern zu gar nicht vor der vom Kern weg auszeichnen.

Die Näherung, in der die Phasenbeziehungen wichtig werden, ist jedoch von der hier verwendeten verschieden. Z. B. wird ja die Einseitigkeit des Coulomb-Feldes formal durch die Fourier-Komponente mit unendlicher Wellenlänge beschrieben; die physikalische Schwierigkeit besteht nur darin, daß beim Stoß ein endlicher Energiebetrag auf das Elektron übertragen wird, dem eine Energieentnahme aus den Fourier-Komponenten eines endlichen Frequenzbereiches entsprechen muß. D. h. die Einseitigkeit des Stoßes wird ein Problem erst in der Näherung, in der wir uns für die Rückwirkung des Elektrons auf das primäre Strahlungsfeld interessieren müssen. Hierin spricht sich der allgemeine Sachverhalt aus, daß wir die Wirkungen eines Feldes auf ein Elektron solange unabhängig superponieren dürfen, als die Kopplung zwischen Feld und Elektron klein ist.

Über die Gültigkeitsgrenzen dieser Voraussetzung, die natürlich auch dem Näherungsverfahren der eingangs zitierten Arbeiten zugrunde liegt, führen unsere bisherigen Betrachtungen zu folgendem Schluß. Allgemein ist ein Versagen der Näherung erst zu erwarten, wenn Lineardimensionen von der Größenordnung des Elektronenradius wesentlich ins Spiel kommen. Da für $\xi > 137$ die Fourier-Analyse des Coulomb-Feldes auch für Stoßradien $> \lambda$ Wellenlängen von dieser Größenordnung enthält, würde man

zunächst vermuten, daß $\xi \simeq 137$ die obere Grenze für die Gültigkeit unserer Formeln wäre. Hier ist aber zu beachten, daß nach Nr. 1 dieses Paragraphen der gesamte Effekt von Wellenlängen herrührt, die nicht wesentlich kleiner als λ sind, unabhängig davon, wie kurzwellige Fourier-Komponenten das Feld noch enthält. Wenn wir also nur die plausible Annahme machen, daß die sehr kurzen Wellenlängen nicht wieder größenordnungsmäßig stärker gestreut werden, als es nach Klein-Nishina zu erwarten wäre, dürfen wir unsere Formeln auch für beliebig große ξ noch als richtig ansehen.

Die vorliegende Arbeit ist die Ausarbeitung der Resultate einiger Diskussionen, die vom September 1933 an im Kopenhagener Institut unter Leitung von Herrn Prof. N. Bohr stattfanden, und zu denen vor allem die Herren G. Beck, W. Heisenberg, L. Landau, E. Teller und E. J. Williams wesentliche Beiträge lieferten. — Ich möchte diese Gelegenheit gern benutzen, um Herrn Prof. Bohr für die schöne und fruchtbare Zeit, die ich in seinem Institut zubringen durfte, meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Elastizität bei Torsionsschwingungen.

Von **Dankwart Schenk** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. März 1934.)

Es wird die Abhängigkeit des Torsionsmoduls von der Frequenz untersucht. Dieser kann mit steigender Frequenz ab- oder zunehmen. Aus diesem Verhalten kann ein Schluß gezogen werden, ob die Schwingungsfestigkeit überschritten wurde.

Einleitung. Es ist schon wiederholt untersucht worden, ob und in welcher Weise der Elastizitätsmodul eines Stoffes von der Frequenz einer mechanischen Schwingung abhängt. In letzter Zeit haben F. Körber und M. Hempel[1]) Ergebnisse solcher Messungen mitgeteilt. Sie fanden bei Transversalschwingungen von Stahlstäben eine Abnahme des Moduls bis zu 10%, wenn die Frequenz von 50 bis 950 sec^{-1} steigt. Andere Autoren finden widersprechende Resultate[2]).

Aus der Theorie von R. Becker[3]) folgt eine Zunahme des dynamischen Elastizitätsmoduls $E_{dyn.}$ gemäß der Formel:

$$E_{dyn.} = \frac{E}{1 + \frac{\beta}{2} \ln\left(1 + \frac{R^2}{w^2}\right)}.$$

Es ist E der E-Modul des plastisch homogenen Körpers (Einkristall), β die Nachwirkungskonstante, $1/R$ die Relaxationszeit und $w = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz. Im folgenden wurde der Versuch gemacht, die Abhängigkeit der Elastizität durch Messung des Torsionsmoduls bei Torsionsschwingungen verschiedener Frequenz nachzuweisen.

Das Meßverfahren. Die Versuchsanordnung ist die gleiche, die schon früher Verwendung fand[4]), jedoch erfolgte die Erregung durch einen Röhrengenerator. Die Torsionsschwingung wurde bei Resonanz photographisch auf einer Trommel registriert, die ein Synchronmotor antrieb, dessen Tourenzahl 100 min^{-1} betrug. Mit einem Frequenzmesser erfolgte eine Kontrolle der schwankenden Netzfrequenz. Durch Auszählen der auf einen Umlauf entfallenden Umkehrpunkte einer Aufnahme ergab sich die Frequenz der betreffenden Torsionsschwingung.

---

[1]) F. Körber u. M. Hempel, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung **15**, 119, 1933, Lieferung 10, Abhandlung 229. — [2]) Literaturangabe siehe bei Anm. 1. — [3]) R. Becker, ZS. f. Phys. **33**, 201, 1925. — [4]) D. Schenk, ZS. f. Phys. **78**, 470, 1932.

Zur Herstellung der zylindrischen Probekörper diente Draht von 2 mm Durchmesser, der in der Mitte auf einer Länge von ungefähr 10 mm auf etwa 1 mm Durchmesser abgedreht war. Zur Änderung der Frequenz fanden Hohlzylinder *gleicher* Masse als Zusatzträgheitsmoment Verwendung. Es ist sicher wichtig, daß die Trägheitsmomente gleiche Masse haben, damit die Belastung des Probekörpers und dadurch auch die elastische Vorspannung immer die gleiche ist. Daher ist auch die Torsionsschwingung besonders geeignet, weil es nur hier leicht möglich ist, die Frequenz zu ändern, während die statischen elastischen Verhältnisse dieselben bleiben. Versuche mit gleichen Trägheitsmomenten verschiedener Masse wurden zur Orientierung angestellt.

Bei den Versuchen kommt es nur darauf an, das Verhältnis des Ankerträgheitsmomentes K_A plus einem der Zusatzmomente K_1, K_2, K_3, deren Masse immer 5,5 g waren, zu kennen. Es war:

$$(K_A + K_1) : (K_A + K_2) : (K_A + K_3) = 3{,}825 : 1{,}625 : 1{,}0.$$

Dieses Verhältnis wurde aus langsamen Torsionsschwingungen (Größenordnung 1 sec^{-1}) eines 1 m langen Kupferdrahtes erhalten, wobei der in den Anker eingespannte Teil des Probekörpers Berücksichtigung fand.

Um den Einfluß des Luftdruckes zu studieren, wurden auch Messungen bei etwa 10 mm Druck vorgenommen. Bis zu dieser Größenordnung konnte eine Einwirkung des Luftdruckes auf die Frequenz nicht festgestellt werden, weshalb die meisten Messungen bei normalem Druck vor sich gingen. Diese Unabhängigkeit war zu erwarten, denn Anker und Trägheitsmomente haben möglichst zylindrische Gestalt.

Meßergebnisse. Es wurde Kupfer, Aluminium, Nickel, Messing und Glas untersucht. In letzterem Falle erfolgte die Herstellung der Probekörper durch Ausziehen eines 2 mm dicken Glasstabes. Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die erste Tabelle ist allgemeiner Natur und gibt uns ein Bild, wie sich die einzelnen Stoffe verhalten. Bei allen Messungen ist bestätigt, daß die Frequenz mit steigender Verformung abnimmt. Bei Glas 1 ist nur das Verhältnis der Amplituden auf der Registriertrommel angegeben, da die Form der ausgezogenen Glasproben zu unregelmäßig für die Errechnung einer Verformung war. Das bekannte Verhältnis der Trägheitsmomente erlaubte eine Berechnung der zu erwartenden Frequenzen, die in den Spalten 6, 7 und 8 angegeben sind. Zwischen dieser Frequenz und der gemessenen in Spalte 2, 3 und 4 bestehen erhebliche Unterschiede, die durch die Faktoren Δ_{12}, Δ_{13} und Δ_{23} in Spalte 9, 10 und 11 gekennzeichnet sind. Die Beckersche Theorie fordert, daß

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stoff	ν_1 Frequenz mit K_1	ν_2 Frequenz mit K_2	ν_3 Frequenz mit K_3	Verformung $\cdot 10^3$ $\gamma = \frac{r}{l}\varphi$	ν_2 ber. aus der Frequenz mit K_1 berechnet	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_1 berechnet	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_2 \text{ ber.}}{\nu_2 - \nu_1} \cdot 10^2$ aus K_1	$\frac{\nu_3 - \nu_2 \text{ ber.}}{\nu_3 - \nu_1} 10^2$ aus K_1	$\frac{\nu_3 - \nu_2 \text{ ber.}}{\nu_3 - \nu_2} 10^2$ aus K_2	$\frac{T\text{-Modul } \nu_1}{T\text{-Modul } \nu_2} = \frac{\Phi_1}{\Phi_2}$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_1}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\Phi_1}{\Phi_3}$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_2}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\Phi_2}{\Phi_3}$
Cu 1	94,0	134,6	172,1	2,3	134,4	171,5	171,7	0,5	0,8	0,8	0,997	0,990	0,997
Cu 2	133,7	190,2	243,7	0,9	191,5	244,3	242,5	— 2,3	— 0,5	2,2	1,013	1,003	0,991
	132,3	188,1	241,9	2,7	189,3	241,3	240,2	— 2,2	0,5	3,1	1,013	0,998	0,985
Ni	50,1	71,4	91,5	1,1	71,7	91,5	91,0	— 1,4	0	2,5	1,006	1,000	0,989
	48,7	69,4	89,4	4,3	69,7	88,8	88,5	— 1,4	1,5	4,5	1,006	0,997	0,982
Al	59,8	85,5	109,1	1,5	85,5	109,1	109,0	0	0	0	1,000	1,000	1,000
	58,5	84,0	107,8	3,7	83,7	106,7	107,0	1,1	2,3	3,5	0,993	0,977	0,988
Glas 1	125,2	179,0	228,6	1 [1])	179,0	228,5	228,6	0	0	0	1,000	1,000	1,000
	123,7	177,1	226,7	4	177,2	226,5	226,4	0	0	0	1,000	1,000	1,000
Glas 2	164,5	239,5	309,9	—	235,5	301,0	305,5	6,0	6,2	6,3	0,968	0,942	0,973

[1]) Das Verhältnis der Verformungen war 1 : 4.

diese Faktoren positiv sind, was einer Zunahme der Elastizität mit der Frequenz entspricht. In den letzten drei Spalten ist das Verhältnis der Torsionsmodulwerte wiedergegeben. Es wurde auf ein Ausrechnen verzichtet, da es ja doch schwer möglich ist, die zur Berechnung notwendigen geometrischen Maße der Probekörper anzugeben (siehe auch bei F. Körber und M. Hempel). Die Werte in Spalte 9 sind zum Teil negativ, was dadurch begründet sei, daß hier schon durch Biegungsschwingungen Energieverluste auftreten, die das Resultat fälschen, was durch die Form der Probekörper in den einzelnen Fällen bedingt ist. Die Biegungsschwingung lag oft in der Nähe der kleinsten Torsionsschwingung (mit Zusatzmoment K_1), was sich experimentell zeigen ließ. Aus diesem Grunde wurden die späteren Untersuchungen nur mit den Trägheitsmomenten K_2 und K_3 ausgeführt.

Tabelle 2.

Untersuchungen an Kupfer während der Ermüdung.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. der Messung	ν_2 Frequenz mit K_2	ν_3 Frequenz mit K_3	Zahl der Lastwechsel in Millionen	$\nu_{3\,\text{ber.}}$ aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_{3\,\text{ber.}}}{\nu_3 - \nu_2} \cdot 10^2$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_2}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\psi_2}{\psi_3}$	Verformung $\gamma = \frac{r}{l} \cdot \varphi$
1	97,6	125,0	0,05	124,3	2,5	0,991	$0{,}46 \cdot 10^{-3}$
2	97,7	125,0	0,19	124,4	2,2	0,991	$0{,}46 \cdot 10^{-3}$
3	97,6	125,0	0,63	124,3	2,5	0,991	$0{,}46 \cdot 10^{-3}$
4	97,6	125,0	2,40	124,3	2,5	0,991	$0{,}46 \cdot 10^{-3}$
5	97,6	125,0	36 Stunden geruht	124,3	2,5	0,991	$0{,}46 \cdot 10^{-3}$
6	97,3	125,0	0,05	124,0	3,6	0,985	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
7	97,3	124,8	0,18	124,0	2,9	0,989	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
8	97,3	124,5	2,21	124,0	1,8	0,994	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
9	97,7	125,0	9,75	124,5	1,8	0,994	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
10	96,7	124,4	0,05	123,2	4,3	0,982	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
11	96,7	123,3	0,18	123,2	0,4	0,999	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
12	96,7	123,3	4,08	123,2	0,4	0,999	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Nach diesen allgemeinen orientierenden Messungen wurde weiterhin der Einfluß der dynamischen Beanspruchung, d. h. der Ermüdung untersucht. Tabelle 2 zeigt für Kupfer eine derartige Versuchsreihe. Die Länge l der Probe zwischen den eingespannten Enden war 14 mm, der Durchmesser d 0,8 mm. Die Belastung konnte bis zu einer Verformung $\gamma = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ gesteigert werden. Der Faktor

$$\Delta = \frac{\nu_3 - \nu_{3\,\text{ber.}}}{\nu_3 - \nu_2} \cdot 10^2$$

blieb immer positiv, und es kam nicht zum Bruch bei $4 \cdot 10^6$ Lastwechseln und einer Verformung $\gamma = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert liegt also noch unter der Schwingungsfestigkeit. Solange $\Delta > 0$, ist dementsprechend das Verhältnis Φ_2/Φ_3 der Werte des Torsionsmoduls bei den Frequenzen ν_2 und ν_3 kleiner als 1.

Tabelle 3 zeigt eine ähnliche Untersuchung an Nickel. Die Abmessungen des Probekörpers waren: $l = 8$ mm, $d = 0{,}6$ mm. Auch hier liegt die Verformung $\gamma = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ noch unter der Schwingungsfestigkeit, wie der positive Faktor Δ zeigt; ebenso ist $\Phi_2/\Phi_3 < 1$. Bei diesen beiden Metallen konnte ein Bruch nicht erzielt werden, da die Versuchsanordnung nicht genügend Energie lieferte.

Tabelle 3.

Untersuchungen an Nickel während der Ermüdung.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. der Messung	ν_2 Frequenz mit K_2	ν_3 Frequenz mit K_3	Zahl der Lastwechsel in Millionen	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_3 \text{ ber.}}{\nu_3 - \nu_2} \cdot 10^2$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_2}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\Phi_2}{\Phi_3}$	Verformung $\gamma = \frac{r}{l} \cdot \varphi$
1	71,3	91,4	0,05	90,8	3,0	0,991	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
2	71,0	91,1	0,16	90,4	3,5	0,987	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
3	70,7	90,9	1,04	90,0	4,5	0,983	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
4	70,7	90.9	1,52	90,0	4,5	0,983	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
5	71,2	91,3	5,46	90,6	3,5	0,987	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$

Ein anderes Bild gibt jedoch die nächste Tabelle 4 wieder, wo zwei Aluminiumproben von verschiedenen Abmessungen ($l = 12$ mm, $d = 1{,}0$ mm; $l = 9$ mm, $d = 0{,}8$ mm) Gegenstand der Untersuchung waren. Bei beiden Proben kommt es bei etwa der gleichen Verformung zum Bruch. Das Fortschreiten des Bruches spiegelt sich im Verhalten von Δ und Φ_2/Φ_3. Wenn $\Delta < 0$ bzw. $\Phi_2/\Phi_3 > 1$ wird, kommt es zum Bruch. Bei der ersten Probe konnte dies noch nicht nachgewiesen werden, da nach der letzten Messung Nr. 8 keine mehr erfolgte; doch zeigt der Abfall von Δ bei 6, 7 und 8 das Entstehen des Bruches, was jedoch noch kein sicheres Kriterium zu sein braucht. Bei der zweiten Probe hingegen zeigen Δ und Φ_2/Φ_3 deutlich den Fortgang des Bruches.

Mit gleicher Deutlichkeit ist dieses Verhalten von Δ bzw. Φ_2/Φ_3 in der Tabelle 5 zu sehen, wo Messing bis zum Bruch ermüdet werden konnte. Aus Spalte 2 und 3 ergibt sich ein allgemeines Sinken der Frequenz, wie es

Tabelle 4.

Untersuchungen an Aluminium während der Ermüdung.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. der Messung	ν_2 Frequenz mit K_2	ν_3 Frequenz mit K_3	Zahl der Lastwechsel in Millionen	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_3 \text{ ber.}}{\nu_3 - \nu_2} \cdot 10^2$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_2}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\Phi_2}{\Phi_3}$	Verformung $\gamma = \frac{r}{l} \cdot \varphi$
				1. Probe:			
1	84,0	107,5	0,05	107,0	2,1	0,992	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$
2	84,0	107,5	1,4	107,0	2,1	0,992	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$
3	84,1	107,1	0,05	107,1	0	1,000	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
4	83,2	106,7	0,15	105,9	3,3	0,987	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
5	83,1	106,6	2,5	105,8	3,3	0,987	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$
6	82,4	105,9	0,05	104,9	4,2	0,983	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
7	82,4	105,2	0,15	104,9	1,2	0,997	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
8	82,4	105,1	0,53	104,9	0,8	0,998	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
			Nach $1{,}1 \cdot 10^6$ Lastwechsel gebrochen!				
				2. Probe:			
1	84,0	107,8	0,05	107,0	3,5	0,988	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
2	83,2	106,6	0,19	106,2	1,7	0,992	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
3	83,5	106,5	0,57	106,5	0	1,000	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
4	83,4	106,3	0,95	106,4	− 0,4	1,000	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
5	83,0	105,1	1,23	105,8	− 3,2	1,013	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
6	82,2	103,3	1,61	104,7	− 6,6	1,025	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
			Nach $1{,}64 \cdot 10^6$ Lastwechsel gebrochen!				

Tabelle 5.

Untersuchungen an Messing während der Ermüdung.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr. der Messung	ν_2 Frequenz mit K_2	ν_3 Frequenz mit K_3	Zahl der Lastwechsel in Millionen	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_3 \text{ ber.}}{\nu_3 - \nu_2} \cdot 10^2$	$\frac{T\text{-Modul } \nu_2}{T\text{-Modul } \nu_3} = \frac{\Phi_2}{\Phi_3}$	Verformung $\gamma = \frac{r}{l} \cdot \varphi$
1	131,8	169,6	0,05	168,0	4,2	0,983	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
2	131,8	169,1	0,23	168,0	2,9	0,986	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
3	132,3	169,8	2,67	168,8	2,6	0,988	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
4	132,0	169,8	0,05	168,3	4,2	0,983	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
5	132,0	169,8	1,75	168,3	4,2	0,983	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$
6	131,0	168,7	0,05	167,0	4,5	0,982	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
7	131,0	167,9	0,23	167,0	2,4	0,991	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
8	131,0	167,4	1,75	167,0	1,0	0,997	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
9	127,8	163,0	2,35	163,0	0	1,000	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
10	125,4	153,0	2,58	160,0	− 18,4	1,092	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$
			Nach $2{,}78 \cdot 10^6$ Lastwechsel gebrochen!				

auch Körber und Hempel beobachtet haben. In Tabelle 6 kann jedoch gezeigt werden, daß einer Abnahme der Frequenz nicht immer ein Bruch folgen muß.

Tabelle 6.

Untersuchung einer Kupferprobe mit künstlicher Fehlstelle.

1	2	3	4	5	6
Nr. der Messung	ν_2 Frequenz mit K	ν_3 Frequenz mit K	Zahl der Lastwechsel in Millionen	ν_3 ber. aus der Frequenz mit K_2 berechnet	$\frac{\nu_3 - \nu_3 \text{ ber.}}{\nu_2 - \nu_3} \cdot 10^2$
1	132,0	169,0	0,05	168,4	1,6
2	131,7	168,9	1,07	168,1	2,2
3	131,0	168,0	1,74	167,0	2,7
4	132,1	169,6	10,0	168,5	2,9
5	131,7	169,0	10,4	168,1	2,5
6	131,7	169,3	11,5	168,1	3,1
7	131,2	168,6	14,5	167,1	4,0
8	131,2	169,0	19,2	167,1	5,0
9	131,2	169,8	22,4	167,1	6,9
10	131,0	169,7	23,7	167,0	6,9
11	130,3	167,3	33,2	166,5	2,2
12	131,2	168,1	40,0	167,1	2,7
13	130,9	167,8	47,2	167,0	2,2
14	130,5	167,7	51,4	166,7	2,7
15	130,9	167,8	61,0	167,0	2,2

Die Verformung war immer gleich $2{,}0 \cdot 10^{-3}$.

Die gleichen Messungen wie die vorstehenden wurden auch an Glas angestellt. Δ war meistens groß (bis $\Delta = +6{,}7$), nachdem es einige Zeit geschwungen hatte. $\Delta < 0$ vor dem Bruch konnte nicht beobachtet werden. Vielleicht ist das Gleichgewicht bei den verwendeten Glasproben zu instabil, so daß der Bruch bei Überschreitung der Schwingungsfestigkeit so schnell eintrat, daß eine Messung von Δ bzw. Φ_2/Φ_3 nicht möglich war.

Die Tabelle 6 zeigt folgendes Experiment: Bei einer Kupferprobe wurde durch Ritzen eine künstliche Fehlstelle für die Entstehung eines Bruches geschaffen. Während der ersten Lastwechsel sinkt die Frequenz (siehe Spalte 2 und 3), jedoch nimmt Δ zu. Nach mehr als $20 \cdot 10^6$ Lastwechseln bei $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$ erreicht Δ einen Wert von etwa $+7$ und fällt dann ab. Nach $60 \cdot 10^6$ Lastwechseln trat kein Bruch auf, sondern Δ scheint konstant zu sein. Darauf wurde die Meßreihe abgebrochen.

Diskussion der Meßergebnisse. Aus den Resultaten folgt: Wenn der Faktor Δ negativ wird und somit der dynamische Torsionsmodul kleiner

als der statische, so tritt ein Bruch auf. In Tabelle 6 zeigt sich zuerst ein Ansteigen von Δ, was vielleicht durch eine Verfestigung an der künstlich geschaffenen Fehlstelle gedeutet werden kann, während die Frequenz zu gleicher Zeit sinkt. Bei dem Abfall von Δ nach $25 \cdot 10^6$ Lastwechseln kommt es doch nicht zum Bruch, was auch das Verhalten von Δ beweist, welches positiv bleibt.

Das Entstehen des Bruches wird dadurch bedingt sein, daß an einer Stelle eine Verformung eintritt, die so groß ist, daß sie nicht wieder zurückgebildet werden kann. Hier wird Energie verschluckt, die Elastizität wird kleiner und Δ negativ. Daß ein negatives Δ einem Energieverlust entspricht, zeigt Tabelle 1, wo sicher durch Biegungsschwingungen ein Energieentzug stattfindet.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, März 1934.

Einige magneto-elastische Torsionsversuche.

Von **R. Becker** und **M. Kornetzki** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1934.)

Zurückführung einer scheinbar plastischen Verformung eines Ferromagnetikums auf magnetostriktive Remanenz. Beziehung zwischen Torsionswinkel und Drehmoment bei einem Eisendraht. Einfluß der magnetomechanischen Remanenz auf die Schwingungsdämpfung.

Einleitung. Ein Ferromagnetikum ist unterhalb der Curie-Temperatur in einzelnen Bereichen stets bis zur technischen Sättigung magnetisiert. Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes gibt es für diese Magnetisierung bestimmte Vorzugsrichtungen, welche durch die kristallographische Anisotropie des Materials gegeben sind. Bei Substanzen mit kubischem Kristallbau kommen als Vorzugsrichtungen zunächst in Frage die Würfelkante (Eisen) oder die Raumdiagonale (Nickel). Beim unverzerrten Material sind (im Fall des Eisens) die sechs Richtungen der Würfelkanten völlig gleichberechtigt, so daß sich im unverzerrten und entmagnetisierten Zustand die einzelnen Bezirke zu je $^1/_6$ auf die sechs verschiedenen Kantenrichtungen verteilen werden. Unterwirft man nun die Substanz einer elastischen Verzerrung, so hört die Gleichberechtigung der Würfelkanten auf; es werden (je nach dem Vorzeichen der Magnetostriktion) entweder die gestauchten oder die gedehnten Würfelkanten energetisch bevorzugt. Die elastische Verzerrung kann also bereits dann von entscheidendem Einfluß auf die Richtung der Magnetisierung sein, wenn sie noch viel zu klein ist, um diese Richtung merklich aus einer Würfelkante herauszudrehen; ihre Wirkung besteht dann wesentlich darin, daß sie Umklappungen von einer Kantenrichtung in eine andere, dazu senkrechte, veranlaßt (90^0-Umklappung). Die Umklappung kann man sich so vorstellen, daß bei Anlegen einer Zugspannung ein Bezirk mit einer durch die Spannung energetisch bevorzugten Magnetisierungsrichtung auf Kosten von Nachbarn mit ungünstiger Magnetisierungsrichtung wächst; dieses Wachstum kann durch eine reversible Verschiebung der Begrenzungswand erfolgen oder durch eine irreversible, sprunghafte Verschiebung (Barkhausensprung).

Eine direkt beobachtbare magnetische Wirkung dieser Vorgänge ist — bei Abwesenheit eines äußeren Feldes — deshalb nicht möglich, weil gegenüber der Spannungs- wie auch der kristallographischen Anisotropie zwei Magnetisierungsrichtungen, die durch Drehung um 180^0 auseinander hervorgehen, stets gleichwertig sind. Die umklappenden Bezirke werden sich also

im Durchschnitt gleichmäßig auf die beiden um 180° verschiedenen Vorzugsrichtungen des verspannten Materials verteilen, so daß ein größeres unmagnetisches Materialstück auch bei beliebigen elastischen Verzerrungen im ganzen unmagnetisch bleibt. Dagegen machen sich die 90°-Umklappungen durch das Auftreten einer *Magnetostriktion* und einer *Widerstandsänderung* bemerkbar. Man hat also zwei Möglichkeiten, im äußerlich unmagnetischen Material die mit einer Verzerrung verknüpften Magnetisierungsprozesse nachzuweisen.

Auf der durch die Drehung der Magnetisierung bei Anlegung eines äußeren Zuges hervorgerufenen *Widerstandsänderung* beruhen im wesentlichen die Beobachtungen von Mc Keehan[1]), Gerlach[2]) und Arzybaschew und Jushakow[3]). Immer kann man die gleiche Widerstandsänderung entweder durch eine Dehnung oder durch ein Magnetfeld erzielen, wenn man Richtung und Größe des Feldes so wählt, daß es den gleichen Grad von Ausrichtung der Elementarbezirke erzwingt wie die Dehnung.

Im folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, bei welchen die Rückwirkung der mit einer Verzerrung verknüpften Änderung der Magnetisierungsrichtung auf *rein mechanische* Eigenschaften besonders sinnfällig zu beobachten ist. Dieser Effekt muß sich so äußern, daß bei einer Verzerrung eines Ferromagnetikums dieses nicht dem Hookeschen Gesetz folgt. Bei einer angelegten Spannung überlagert sich die magnetostriktive Dehnung der normalen elastischen Dehnung; bei genügender Ausrichtung der Magnetisierung nach der durch die angelegte Spannung bedingten Vorzugsrichtung hört die magnetostriktive Dehnung auf, und nur die rein elastische Dehnung bleibt übrig. Die Spannungs-Dehnungskurve sollte also auch unterhalb der Proportionalitätsgrenze keine Gerade sein, sondern eine Abweichung zeigen in dem Sinne, daß bei geringer Spannung das Material dem Zug leichter nachgibt als bei hoher Spannung; der Elastizitätsmodul muß mit wachsender Spannung zunehmen. Solche Spannungs-Dehnungskurven sind in der Literatur bereits theoretisch angegeben[4]), aber bisher noch nicht beobachtet. Der sogenannte ΔE-Effekt[5]), die

---

[1]) L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **36**, 1, 948, 1930. — [2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **12**, 849, 1932; E. Englert, ebenda **14**, 589, 1932. — [3]) S. Arzybaschew u. V. Jushakow, ZS. f. Phys. **86**, 521, 1933. — [4]) Siehe z. B. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931; M. Kersten, ebenda **85**, 708, 1933; F. Bitter, Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik **12**, 735, 1933. — [5]) Siehe z. B. E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **11**, 905, 1931; O. v. Auwers, ebenda **17**, 83, 1933; K. Honda, S. Shimizu u. S. Kusakabe, Phys. ZS. **3**, 380, 1902; M. Kersten, ZS. f. Phys. **85**, 708, 1933.

Änderung des Elastizitätsmoduls eines Ferromagnetikums beim Anlegen eines Magnetfeldes, läßt sich auf Grund dieser Theorie leicht erklären: Durch ein genügend starkes Feld wird die Magnetisierung festgehalten, so daß sie der Spannung nicht nachgeben kann; der Elastizitätsmodul steigt also. Die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Glühbehandlung und der Kaltverformung lassen sich ebenfalls in ähnlicher Weise deuten.

Die im folgenden angegebenen Versuche stellen keine Präzisionsmessungen dar, sie sind eher als Demonstrationsversuche für die oben geschilderte Theorie anzusehen.

1. Versuch. Ein Eisendraht D (siehe Fig. 1) von 33 cm Länge und 1 mm Durchmesser ist an einem Kupferstab K_1 aufgehängt. An das untere Ende von D ist wieder ein Kupferstab K_2 geschraubt, der seinerseits einen Messingdraht M trägt, an dem ein Spiegel Sp und ein kleiner Metallflügel F befestigt sind. F taucht in ein mit Öl gefülltes Näpfchen und dämpft etwa auftretende Schwingungen des Drahtes schnell ab. Eine Magnetspule S (Spulenkonstante 115 Ørsted/Amp.) umgibt den Draht. Über den Spiegel wird eine Lichtmarke auf eine 5 m entfernte Skale geworfen. D war aus Carbonyleisen (von der Firma Heraeus) und wurde vor der Messung 3 Stunden bei 800° im Wasserstoffstrom geglüht.

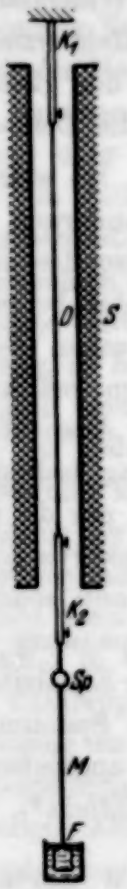


Fig. 1. Apparatur zur Messung der magnetomechanischen Torsionsremanenz.

Mit dieser Versuchsanordnung kann man folgende Beobachtung machen. Der Draht sei nicht magnetisiert, auch sei kein Feld eingeschaltet. Nun wird der Draht tordiert, indem man an dem Stab K_2 dreht, bis der Lichtzeiger einen Ausschlag von etwa 1 m an der Skale zeigt. Dann läßt man die Torsion langsam zurückgehen. Der Lichtzeiger geht dabei nicht in seine Nullage, sondern es bleibt ein Restausschlag von etwa 7 cm übrig. Es hat also den Anschein, als ob der Draht eine plastische Verformung erfahren hat. Schaltet man jedoch nun langsam den Spulenstrom ein, so verringert sich der Restausschlag mehr und mehr. Bei einem Längsfeld von etwa 100 Ørsted überschreitet der Zeiger die Nullage um etwa 2 mm nach der anderen Seite, um beim Abschalten des Feldes dann in die alte Nullage zurückzukehren. Dasselbe beobachtet man, wenn man den Draht nach der anderen Seite tordiert. Auch dann bleibt ein entsprechender Rest-

ausschlag, der beim Einschalten des Feldes verschwindet. Der Rückgang ist unabhängig davon, in welcher Richtung das Feld eingeschaltet wird; man kann auch, statt ein Feld in einer Richtung anzulegen, den Draht mit Wechselstrom entmagnetisieren. Immer erreicht man die alte Nullage mit einer Genauigkeit von einigen zehntel Millimetern.

Tordiert man den Draht um andere Beträge, so erhält man einen anderen Restausschlag. In Fig. 2 ist der Restausschlag als Funktion des anfänglichen Ausschlages aufgetragen [siehe die mit $(\varphi_m + \varphi_p)_1$ bezeichnete, dünn ausgezogene Kurve]. Tordiert man also z. B. den Draht so weit, daß der Lichtzeiger um 40 cm wandert, so bleibt ein Restausschlag von 3,5 cm, der nach dem Anlegen des Feldes verschwunden ist. Dreht man um mehr als etwa 1 m heraus, so bleibt der Restausschlag nahezu konstant etwa 7 cm. Die aus der Abbildung ersichtliche langsame Steigung oberhalb einer Verdrehung von

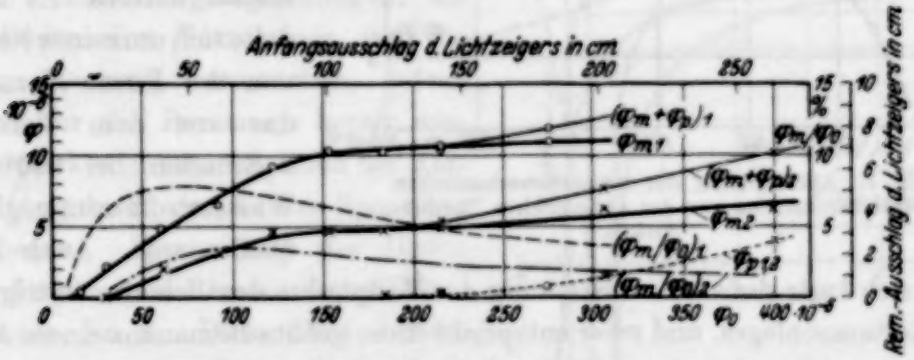


Fig. 2. Abhängigkeit der magnetomechanischen Torsionsremanenz von der anfänglichen Verdrehung φ_0 · Carbonyleisen. $\varphi_m + \varphi_p$: magnetomechanische + plastische Remanenz, φ_p: plastische Remanenz, φ_m: magnetomechanische Remanenz. Der Index gibt die Nummer des Drahtes an.

etwa 1,40 m hat eine andere Ursache. Es zeigt sich nämlich, daß in diesem Falle der Restausschlag nach dem Einschalten des Feldes nicht mehr vollkommen verschwindet, sondern daß ein Betrag übrigbleibt, welcher nun wirklich auf plastischer Verformung des weichen Drahtes beruht. Dieser plastische Anteil des Restausschlages ist in Fig. 2 punktiert eingezeichnet. Die Differenz zwischen der ausgezogenen und der punktierten Kurve gibt eine Darstellung der rein magnetisch bedingten Remanenz ohne die plastischen Vorgänge (dick ausgezogene Kurve der Fig. 2). Die gestrichelte Kurve gibt den Restausschlag in Prozenten der anfänglichen Verdrehung an. Die Remanenz beträgt maximal 8% des Anfangsausschlages.

In Fig. 2 sind ferner die an einem anderen Carbonyleisendraht gemessenen Werte dargestellt (siehe die mit dem Index 2 bezeichneten Kurven). Bei diesem Draht liegen die Restausschläge nur etwa halb so hoch, sonst

ergibt sich dasselbe Bild. Die Koordinatenachsen der Fig. 2 haben noch eine mit φ bzw. φ_0 bezeichnete Bezifferung erhalten. Diese Werte sind erhalten durch Umrechnung des Skalenausschlages auf die Winkelverdrehung der Mantellinie des Drahtes nach der Formel

$$\varphi = a \frac{d}{4 D l}. \qquad (1)$$

Dabei ist a der gemessene Ausschlag, d der Drahtdurchmesser (1 mm), D der Abstand der Skale vom Spiegel (500 cm), l die Drahtlänge (33 cm).

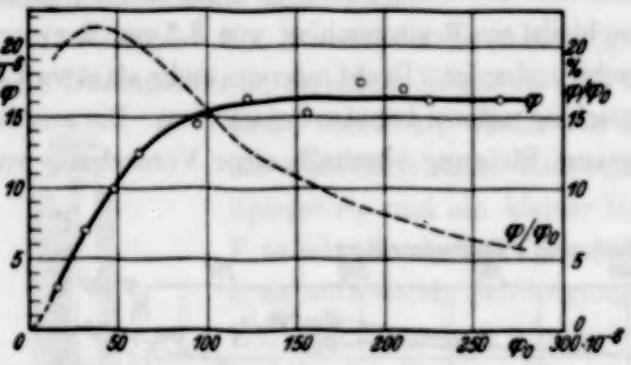


Fig. 3. Abhängigkeit der magnetomechanischen Torsionsremanenz von der anfänglichen Torsion. Nickel.

Die Fig. 3 zeigt die Ergebnisse, die derselbe Versuch an einem Nickeldraht von ebenfalls 33 cm Länge und 1 mm Durchmesser lieferte. Es handelte sich um reines Nickel von der Firma Heraeus, das vor dem Versuch 2 Stunden bei 900° im Wasserstoffstrom geglüht worden war. Auch hier zeigt sich trotz der starken Streuung der Meßpunkte deutlich eine Sättigung des Restausschlages, und zwar entspricht diese größte Remanenz einem Ausschlag von 12 cm bei einem Skalenabstand von 5 m. Bei geringerer Torsion erreicht der Restausschlag im günstigsten Falle 21 % des Anfangsausschlages (siehe die gestrichelte Kurve der Fig. 3). Plastische Torsion trat in dem untersuchten Bereich noch nicht auf.

Die Erklärung für diesen Effekt ist nach dem vorher Gesagten offensichtlich. Auf Grund des bei der Torsion herrschenden schraubenförmigen Spannungssystems treten 90° - Umklappungen der Magnetisierung in dem Sinne ein, daß z. B. bei Eisen in jedem Bezirk die der Hauptzugspannung — die Inversionsprozesse verursachen bei Eisen eine positive Magnetostriktion — am meisten benachbarte Würfelkante eingenommen wird. Ob durch den Zug sogar Drehprozesse verursacht werden, interessiert für diese Betrachtung nicht, da die Drehprozesse für die Remanenz keine Rolle spielen. Die Magnetisierungsvektoren liegen bei genügend hoher Spannung so, daß sie in einem Kegel mit dem Öffnungswinkel $2 \cdot 54{,}7^0 - 54{,}7^0$ ist der Winkel zwischen der Würfelkante und der Raumdiagonale — um die Hauptzugspannung angeordnet sind. Bei Nickel ergibt sich, da auf Grund der negativen Magnetostriktion der Inversionsprozesse eine Ausrichtung der Magnetisierung

in Richtung der Hauptdruckspannung eintritt, eine ähnliche Anordnung der Magnetisierung, jedoch in einer Schraubenlinie, die den Draht in entgegengesetzter Richtung umkreist wie bei Eisen. Diese Anordnung der Magnetisierung ergibt eine magnetostriktive Torsion des Drahtes. Bei Fortnahme der Torsionsspannung können nun im günstigsten Falle die Magnetisierungsvektoren diese Vorzugslage beibehalten; dann muß die Magnetostriktion als Resttorsion übrig bleiben. Bei geringerer anfänglicher Verdrehung des Drahtes wird die Ausrichtung der Magnetisierung mehr oder minder unvollkommen sein; es muß sich also ein kleinerer Restausschlag ergeben.

Im allgemeinen wird bei der Entlastung ein teilweises Rückklappen der Magnetisierung eintreten, da in jedem Material unvermeidbar schon geringe Eigenspannungen vorhanden sind. Diese Eigenspannungen, die ihrerseits eine Vorzugslage für die Magnetisierung verursachen, setzen nicht nur die Remanenz herab, sondern wirken gleichzeitig auch der Ausrichtung durch eine äußere Spannung entgegen. Hierin liegt der Grund für die geringere Remanenz des Eisendrahtes Nr. 2. Dieser hat höhere Eigenspannungen als der Draht Nr. 1. Man kann diese Tatsache aus der Magnetisierungskurve ersehen (Fig. 4). Der Draht Nr. 2 hat eine viel geringere magnetische Remanenz und auch eine höhere Koerzitivkraft, zwei Eigenschaften, die beide die höheren Eigenspannungen beweisen.

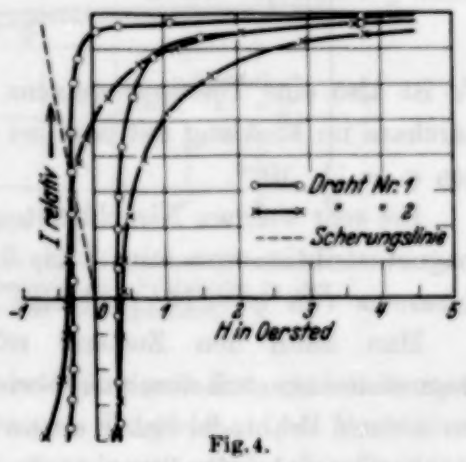


Fig. 4.
Magnetisierungskurven der Carbonyleisendrähte.

Wird der Draht nach der Entlastung entmagnetisiert, so wird die remanente Vorzugslage der Magnetisierungsvektoren vernichtet und wieder eine gleichmäßige Verteilung auf die sämtlichen leichten Richtungen erzeugt. Die Resttorsion verschwindet, der Lichtzeiger kehrt also in die Ausgangslage zurück. Der Auslöschungsvorgang durch ein Längsfeld ist ähnlich. Durch das An- und Abschalten des Längsfeldes werden die Magnetisierungsvektoren in eine Lage gebracht, die symmetrisch zur Feldrichtung ist, also auch symmetrisch zur Drahtachse. Die Resttorsion muß in diesem Falle aus Symmetriegründen ebenfalls verschwinden.

Man kann abschätzen, daß der remanente Torsionseffekt bei dem Eisendraht Nr. 1 und auch bei dem Nickeldraht nicht durch einen winzigen

Bruchteil der Magnetostriktion, sondern durch eine nahezu vollständige Magnetostriktionsremanenz bedingt ist. Der maximale Remanenzwert läßt sich nämlich aus der Kurve für die Längsmagnetostriktion eines Eisenstabes entnehmen als der am meisten positive Wert der Magnetostriktion. Eisen zeigt bei kleinen Feldern zunächst einen schnellen Anstieg der Länge und dann eine langsame Abnahme. Dieses Maximum entspricht praktisch etwa dem Zustand, daß die Magnetisierungsvektoren sich in die der Drahtachse am meisten benachbarte Würfelkante gedreht haben. Die Remanenz der Längsmagnetostriktion hat bei sehr weichen Drähten fast die Höhe dieses Maximums. Dieser Wert liegt nun bei einer positiven Längenänderung von etwa $\lambda_R = 4{,}5$ bis $7 \cdot 10^{-6}$. Eine unter 45^0 gegen die Mantellinie geneigte Verlängerung λ_R ist mit der Winkelverdrehung φ dieser Linie näherungsweise[1]) verknüpft durch

$$\varphi = 2\,\lambda_R. \tag{2}$$

Es ist also eine Torsionsremanenz von $\varphi = 9$ bis $14 \cdot 10^{-6}$ zu erwarten, durchaus im Einklang mit dem bei dem Eisendraht Nr. 1 gefundenen Wert von $\varphi = 11 \cdot 10^{-6}$.

Bei sehr weichen Nickeldrähten findet man eine Remanenz der Längsmagnetostriktion von etwa 8 bis $9 \cdot 10^{-6}$, so daß die gefundene Torsionsremanenz von $\varphi = 16 \cdot 10^{-6}$ eine gute Übereinstimmung ergibt.

Man kann den Zustand schraubenförmiger Vorzugsrichtung der Magnetisierung auch durch ein ebensolches Magnetfeld schaffen, indem man durch einen Draht, der sich in einem Längsfeld befindet, einen Strom schickt. Wählt man dabei die Stromstärke so, daß das Ringfeld in der Drahtoberfläche gleich dem Längsfeld ist, so erzielt man eine schraubenförmig unter 45^0 liegende Magnetisierung. Der Draht tordiert sich in diesem Fall, eine

---

[1]) Die Gleichung (2) würde streng gelten für einen Hohlzylinder, bei welchem die Verlängerung λ_R von einer ebenso großen Verkürzung in der dazu senkrechten Richtung begleitet ist. Bei rein magnetostriktiver Dehnung sollte die Verkürzung nur den halben Betrag der Verlängerung aufweisen, so daß für den Hohlzylinder nur $\varphi = \frac{3}{2}\,\lambda_R$ zu erwarten wäre. Beim massiven Draht kann aber diese Winkelverdrehung nur bei einem von den vielen Hohlzylindern, in die man sich den Draht zerteilt denken kann, wirklich auftreten, da ja der Quotient aus Winkelverdrehung und Durchmesser für alle Zylinder den gleichen Wert haben muß. Wenn man die Magnetisierung überall zwangsweise in der schraubenförmigen Anordnung festhalten würde, so läge im elastischen Gleichgewicht diese Zone bei $\frac{2}{3}\,r$ (r Drahtradius), so daß man an der Drahtoberfläche den Wert $\varphi = \frac{9}{4}\,\lambda_R$ beobachten würde. In der Nähe der Drahtachse dagegen muß φ sehr viel kleiner als $\frac{3}{2}\,\lambda_R$ sein. Dieser letztere Umstand muß zur Folge haben, daß die magnetische Remanenz hier nicht ihren vollen Wert besitzt; die Verdrehung an der Drahtoberfläche wird daher auch nicht ganz den Wert $\frac{9}{4}\,\lambda_R$ erreichen.

Erscheinung, die unter dem Namen Wiedemann-Effekt[1]) bekannt ist. Stellt man dabei eine derartige Feldstärke ein, daß wesentlich nur Inversionsprozesse auftreten, dann muß sich hierbei etwa dieselbe Torsion ergeben wie die oben beobachtete Remanenz. Die beiden Fälle sind jedoch nicht vollkommen identisch. Während bei elastischer Verdrehung die Vorzugsrichtung im ganzen Draht die gleiche ist, nämlich die Schraubenlinie unter 45^0, ist bei dem Schraubenfeld diese Richtung nur in der Drahtoberfläche vorhanden. Dichter an der Drahtachse nähert sich die Richtung des Feldes immer mehr der der Drahtachse.

Um diesen Effekt mit dem gefundenen zu vergleichen, wurde der zur Dämpfung dienende Ölnapf mit Quecksilber gefüllt und Spule und Draht

Fig. 5. Torsion in einem Schraubenfeld. Carbonyleisen. *H* bedeutet die Längs- bzw. die Zirkularkomponente der Feldstärke in der Drahtoberfläche. Die Kurve ist nicht geschert.

so geschaltet, daß die Größe des Schraubenfeldes geändert werden konnte, während das Verhältnis des Spulenfeldes zum Ringfeld an der Drahtoberfläche immer gleich 1 war. Mit dieser Anordnung wurde eine Torsionsschleifenmessung an den Drähten vorgenommen, entsprechend den üblichen Magnetostriktionsschleifenmessungen. Fig. 5 zeigt das Ergebnis der Messung an den beiden Eisendrähten. Das Maximalfeld betrug bei der Messung 15 Ørsted (in der Fig. 5 ist die Kurve nur bis 10 Ørsted dargestellt), war also groß genug, um die Inversionsprozesse fast vollständig zum Ablauf zu bringen, ohne schon merklich Drehprozesse einzuleiten. Das Bild entspricht durchaus demjenigen, welches man bei den Schleifenmessungen der Längsmagnetostriktion beobachtet. Der Sättigungswert der Torsion ist für beide Drähte etwa $12{,}5 \cdot 10^{-6}$, also etwas mehr als der früher gefundene Restausschlag, ein Zeichen, daß die Remanenz bei den obigen Torsionsmessungen doch nicht vollständig war.

Es erscheint nun zunächst merkwürdig, daß bei diesen Schleifenmessungen eine verhältnismäßig geringe Remanenz auftritt. Der Grund

[1]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **103**, 571, 1858; **106**, 161, 1859.

dafür ist folgender: Das Dimensionsverhältnis der Drähte ist 330, der Entmagnetisierungsfaktor also 0,0006. Dieser Entmagnetisierungsfaktor ist bei der geringen Koerzitivkraft groß genug (siehe die Magnetisierungskurven in der Fig. 4, die gestrichelte Gerade ist die Scherungslinie), um die Längskomponente der Schraubenmagnetisierung nach dem Abschalten des Feldes so stark zu schwächen, daß die schraubenförmige Anordnung der remanenten Magnetisierung stark gestört wird. Dagegen bleibt der Draht bei der Ausrichtung der Magnetisierung durch Tordierung äußerlich unmagnetisch, so daß dort die wahre Remanenz auftreten kann. Hier tritt der Unterschied der Ausrichtung durch die elastische Verzerrung und durch ein Magnetfeld

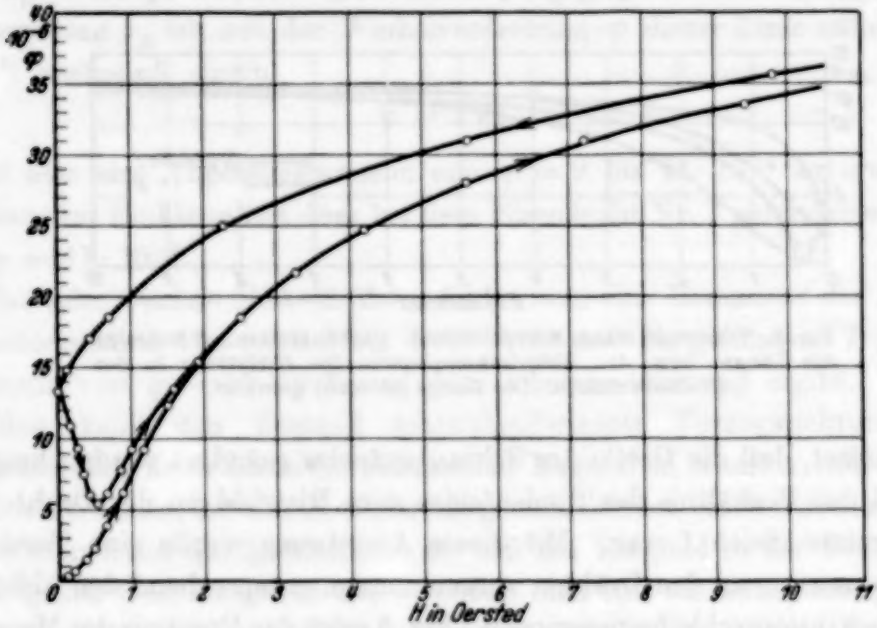


Fig. 6. Torsion in einem Schraubenfeld. Nickel.

klar in Erscheinung. Derselbe Versuch wurde an dem Nickeldraht vorgenommen (siehe Fig. 6). Hier ist das Ergebnis nicht so deutlich wie bei Eisen. Bei Nickel brauchen nämlich die Inversionsprozesse eine höhere Feldstärke als bei Eisen, die Drehprozesse hingegen setzen wegen der geringeren Kristallenergie leichter ein. Eine saubere Trennung ist nicht gut möglich, doch kann man wohl sagen, daß das Knie der Neukurve etwa bei $\varphi = 15$ bis $20 \cdot 10^{-6}$ liegt, in ungefährer Übereinstimmung mit dem bei der Tordierung gefundenen Wert von $16 \cdot 10^{-6}$.

Hat man den Draht in einer Richtung tordiert, so daß der Restausschlag geblieben ist, und tordiert man nun nach der anderen Richtung, so muß allmählich die Magnetisierung in die neue Vorzugsrichtung übergehen.

Dieser Übergang muß sich, ähnlich wie es oben schon für die Spannungs-Dehnungs-Kurve beschrieben wurde, zeigen lassen, wenn man die Abhängigkeit des Torsionswinkels vom Drehmoment untersucht.

2. Versuch. Der Torsionswinkel als Funktion des Drehmomentes. Da bei der ersten Anordnung die Anbringung eines bekannten Drehmomentes schwierig ist, wurde die Apparatur folgendermaßen umgebaut (siehe Fig. 7):

Fig. 7.
Apparatur zur Messung der Abhängigkeit des Torsionswinkels vom Drehmoment.

Der Eisendraht Nr. 1 ist in zwei Klemmbackenfutter K_1 und K_2 eingespannt. K_1 ist mittels des Bockes B auf einer Messingstange G befestigt, K_2 liegt auf zwei Schneidenlagern L_1 und L_2 und trägt am freien Ende den Spiegel Sp. Bei H sind zwei 100 mm lange Hebel angelötet, die auf der Zeichenebene senkrecht stehen. Sie tragen an den Enden kleine Waagschalen W zur Aufnahme der Belastungsgewichte. Durch stufenweises Belasten erst der einen und dann der anderen Schale konnte der Draht wechselweise meßbar tordiert werden. Die erhaltene Kurve zeigt Fig. 8. Als Ordinate ist hier wieder die Verdrehung der Mantellinie eingetragen. Die Zahlen der Abszisse bedeuten die Schubspannung, die durch das angelegte Drehmoment an der Drahtoberfläche erzeugt werden würde, wenn für die Verteilung der Schubspannung über den Drahtquerschnitt dasselbe Gesetz gelten würde, wie bei einem Draht, der dem Hookeschen Gesetz folgt. In diesem Fall wächst die Schubspannung im Drahtquerschnitt proportional dem Abstand von der Drahtachse. Die maximale Schubspannung σ berechnet sich aus dem Drehmoment M nach der Formel:

$$\sigma = \frac{16\,M}{\pi \cdot d^3}. \tag{3}$$

Es ist klar, daß dieser Spannung keine eigentliche physikalische Bedeutung zukommt, da der Draht offensichtlich dem Hookeschen Gesetz nicht folgt. Die wahre Schubspannung in der Mantellinie dürfte größer sein. Doch bietet diese Zahl immerhin einen Anhalt für die Größenordnung der auftretenden Spannung.

Die Kurve ist, wie zu erwarten war, eine Schleife, deren Remanenzwert mit dem früher angegebenen (siehe Fig. 2) übereinstimmt. Die Schleife

zeigt ihre größte Steilheit im aufsteigenden Ast bei einer Spannung von etwa 0,1 bis 0,2 kg/mm². Bei dieser Spannung müssen also offensichtlich die meisten Inversionsprozesse stattfinden. Die Kurve ist am flachsten im oberen Teil der Entlastungskurve. Die Magnetisierungsvektoren bleiben dort scheinbar zunächst restlos liegen. Erst wenn die Spannung auf etwa 0,2 kg/mm² gefallen ist, setzen Rückgänge der Magnetisierung aus der Remanenzlage ein. Leider konnte die Kurve nicht bis zu größeren Spannungen

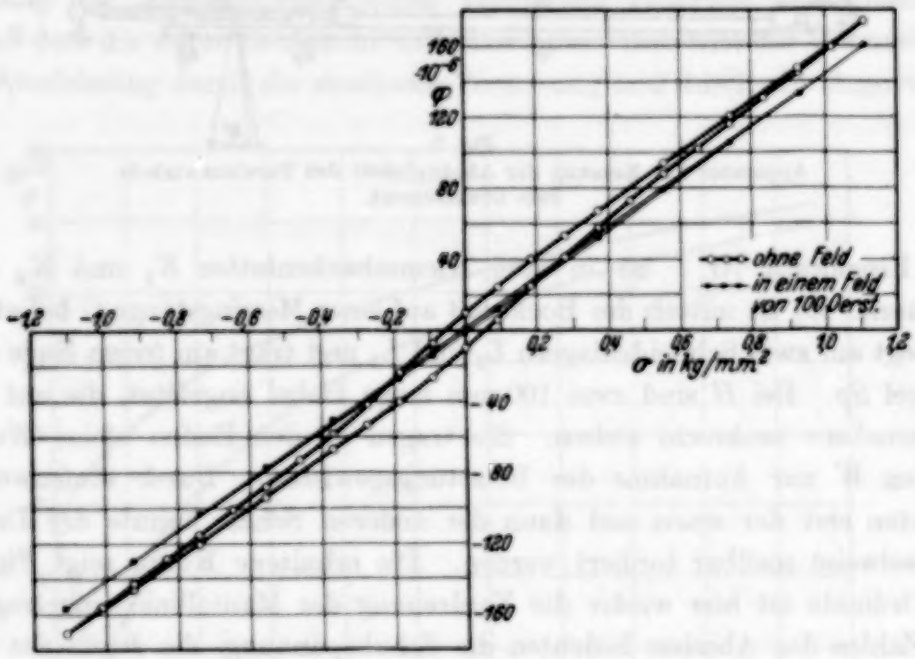


Fig. 8. Abhängigkeit des Torsionswinkels von der Schubspannung an der Drahtoberfläche. Carbonyleisen, Draht Nr. 1.

ausgesteuert werden, um zu zeigen, daß bei noch größerer Belastung keine Schleife, sondern nur noch eine Gerade auftritt, da, wie die Fig. 2 zeigt, bei Verdrehungen von mehr als $200 \cdot 10^{-6}$ plastische Verformungen eintreten, welche ihrerseits eine Abweichung von der Linearität bedingen.

Würde man an dem untersuchten Draht z. B. die Zugspannungs-Dehnungs-Kurve aufnehmen, so würde man nach der ersten Belastung ebenfalls die magnetostriktive Remanenz beobachten müssen. Bei mehrmaligem Durchlaufen der Kurve würde man jedoch eine magnetisch bedingte Schleife nur noch in viel geringerem Maße finden, da die Remanenz etwa 60 bis 70% des ganzen magnetostriktiven Effektes ausmacht. Um in diesem Fall den vollen Effekt zu finden, müßte man, wenn man nicht nach der Belastung entmagnetisiert, abwechselnd Zug- und Druckbelastung anwenden.

Es ist nun zu erwarten, daß beim Einschalten eines genügend großen Feldes die Inversionsprozesse nicht stattfinden, da die Magnetisierung durch

das Feld festgehalten wird. Um diese Aussage zu prüfen, wurde der linke Teil der Apparatur in eine Spule geschoben. Bei einem Feld von 100 Ørsted wurde wieder die Abhängigkeit des Torsionswinkels vom Drehmoment untersucht. Die so erhaltene Kurve ist ebenfalls in Fig. 8 eingezeichnet. Sie stellt nahezu eine Gerade dar und zeigt nur noch eine geringfügige Schleife, wie sie bei jedem Material beobachtet wird.

Es ist bekannt, daß der Flächeninhalt einer solchen Schleife ein Maß ist für die beim Durchlaufen zu leistende Arbeit. Wie sich der Unterschied der beiden gemessenen Schleifen äußern kann, zeigt am besten der folgende Versuch.

3. Versuch. Bei der Apparatur aus Versuch 2 wurden die Waagschalen entfernt. Dann wurde der Hebel, an dem sie gehangen hatten, angestoßen,

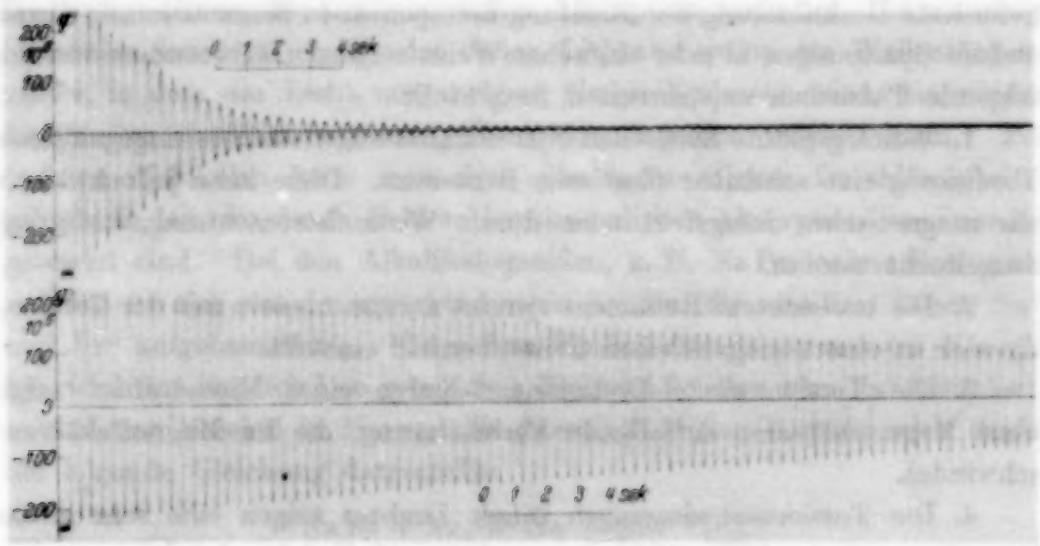


Fig. 9. Torsionsschwingungen des Carbonyleisendrahtes Nr. 1. Oben: ohne Feld; unten: in einem Längsfeld von 100 Ørsted.

so daß der Draht Torsionsschwingungen ausführte. Das wirksame Trägheitsmoment war dabei durch die Waagschalenhebel bedingt und betrug $6{,}2 \cdot 10^3\,\mathrm{g \cdot cm^2}$. Die Schwingungen wurden durch den Spiegel auf einen in 12,5 cm Abstand befindlichen rotierenden Film aufgezeichnet (siehe Fig. 9, oben). In das Oszillogramm ist ein Amplituden- und Zeitmaßstab eingetragen. Die Schwingfrequenz ist etwa 2,6 Hertz. Die Dämpfung der Schwingungen ist sehr groß, denn schon nach etwa sieben Schwingungen ist die Amplitude auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken. Ein Dämpfungsdekrement ist jedoch nicht anzugeben, da die Amplitude nicht exponentiell absinkt. In dem Bereich von $\varphi = 250 \cdot 10^{-6}$ bis $\varphi = 100 \cdot 10^{-6}$ erfolgt die Abnahme

praktisch linear, und zwar fällt die Amplitude bei jeder vollen Schwingung etwa um $\Delta\varphi = 18 \cdot 10^{-6}$, also um den doppelten Betrag der magnetomechanischen Remanenz in diesem Bereich.

Das untere Oszillogramm der Fig. 9 zeigt denselben Schwingvorgang in einem Längsfeld von 100 Ørsted. Entsprechend der geringeren Schleifenbreite ist die Dämpfung erheblich gesunken. Die Amplitude fällt erst nach etwa 70 Schwingungen auf die Hälfte des Anfangswertes. Wenn der Draht ohne Feld schwingt, wird also die elastische Energie sehr schnell durch die für die irreversible Ummagnetisierung notwendige Energie verzehrt. Beim Einschalten des Feldes fällt diese Dämpfungsursache fort.

Zusammenfassung.

Es werden einige Versuche beschrieben, welche die von der Theorie geforderte Beeinflussung der Richtung der spontanen Magnetisierung durch äußere Spannungen in sehr einfacher Weise zeigen. Insbesondere werden folgende Tatsachen experimentell festgestellt.

1. Weich geglühte Eisen- und Nickeldrähte zeigen nach vorangegangener Tordierung eine scheinbar plastische Remanenz. Diese kann jedoch durch ein magnetisches Längsfeld oder durch Wechselstromentmagnetisierung ausgelöscht werden.

2. Die beobachtete Remanenz stimmt nahezu überein mit der Torsion, die sich in einem magnetischen Schraubenfeld einstellt.

3. Die Torsionswinkel-Drehmoment-Kurve eines Eisendrahtes zeigt ohne Magnetfeld eine auffallende Verbreiterung, die im Magnetfeld verschwindet.

4. Die Torsionsschwingungen dieses Drahtes zeigen eine sehr große Dämpfung, die im Magnetfeld etwa auf den 10. Teil herabsinkt.

Sämtliche Erscheinungen werden durch die von der Spannung hervorgerufene Richtungsänderung der spontanen Magnetisierung gedeutet.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theoretische Physik an der Techn. Hochschule, Februar 1934.

Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle.

Von **P. K. Sen-Gupta** in Allahabad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1933.)

Durch Betrachtung des verschiedenartigen Verlaufs der Franck-Condonschen Kurven und der Art der Absorption werden einige bekannte Schwierigkeiten betreffs der aus Absorptionsversuchen herrührenden Ergebnisse erklärt. Ein Temperatureffekt wird auch im Sinne der Condonschen Theorie diskutiert.

Bekanntlich findet man manchmal, daß Licht auf seinem Wege durch einen Molekülдampf jenseits einer langwelligen Grenze kontinuierlich absorbiert wird, wobei das Molekül photochemisch in Atome, Atom- oder Ionengruppen dissoziiert wird. Die Dissoziationsenergie wird durch die langwellige Grenze der kontinuierlichen Absorption bestimmt. Bei manchen Molekülen existiert jenseits der ersten Lichtabsorption ein Wellenlängengebiet, in dem das Licht unabsorbiert hindurchgelassen wird, das wieder durch eine einsetzende zweite Absorption begrenzt werden kann. Bei anderen Molekülen kann man drei oder mehr solcher Durchlässigkeitsgebiete finden, die durch Gebiete kontinuierlicher Absorption voneinander getrennt sind. Bei den Alkalihalogeniden, z. B. NaBr, nahm Franck[1]) an, daß es sich um Ionenverbindungen handle, die aus den Ionen Na^+ und Br^- aufgebaut seien. Unter dem Einfluß von Licht mit der Energie $h\nu_1$ wird das ziemlich lose gebundene Elektron im Br^- zum Na^+ befördert, so daß das Molekül in Na und Br dissoziiert. Der Vorgang wird durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$NaBr + h\nu_1 = Na + Br\,(^2P_{3/2}).$$

Der Energiewert $h\nu_1$ ist durch die erste langwellige Grenze kontinuierlicher Absorption gegeben. Das Molekül kann aber auch in normales Na und zu dem metastabilen Zustand $^2P_{1/2}$ angeregtes Br dissoziieren, entsprechend der Gleichung

$$NaBr + h\nu_2 = Na + Br\,(^2P_{1/2}).$$

Hier ist ν_2 durch die zweite langwellige Grenze kontinuierlicher Absorption bestimmt. Dieser Vorgang läßt sich wiederholen, und es hat sich gezeigt, daß Diskontinuitäten der Absorption auftreten können, die der Dissoziation des Moleküls in angeregte Atome entsprechen. Die Richtigkeit der Annahmen folgt daraus, daß $h\nu_1 - h\nu_2$, d. h. die Differenz der beiden

[1]) J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

ersten Absorptionsgrenzen, den Wert für $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ der Halogene lieferte, ehe noch irgend etwas über diese Terme aus der Analysis der Atomspektren bekannt war. Schmidt-Ott[1]) und Desai[2]) fanden Absorptionsgrenzen, die der Entstehung angeregter Alkaliatome entsprachen. Vor kurzem habe ich die Franckschе Theorie auf die Oxyde[3]) und Sulfide[4]) von Zink, Cadmium und Quecksilber übertragen und Sharma[5]) hat sie an PbO und PbS bestätigt.

Es hat sich gezeigt, daß auch einige mehratomige Verbindungen sich ähnlich wie die Alkalihalogenide verhalten. Hier sei die Arbeit von Datta[6]) über das Absorptionsspektrum des SO_3 genannt, in dem auf ein erstes Absorptionsgebiet Durchlässigkeit und darauf ein zweites Absorptionsgebiet folgt. Datta hat die beiden langwelligen Grenzen der Absorption den folgenden beiden Vorgängen zugeordnet:

$$SO_3 + h\nu_1 = SO_2 + O\,(^3P)$$

und

$$SO_3 + h\nu_2 = SO_2 + O\,(^1D_2).$$

Er fand, daß das von ihm für die Absorptionsgrenzen gefundene $h\nu_1 - h\nu_2$ 1,65 Volt entspricht, während nach der Analyse des Sauerstoffbogenspektrums $^3P - {}^1D_2 = 1{,}95$ Volt ist. Dieser Widerspruch ließ sich seinerzeit nicht erklären, und auf ähnliche Widersprüche sind auch Datta und Sen-Gupta[7]) bei anderen höheren Oxyden gestoßen. Die vorliegende Arbeit ist zur Aufklärung dieser wiederholt gefundenen Unstimmigkeiten in Angriff genommen worden.

Aus den Erfahrungen einer großen Reihe in unserem Laboratorium und anderswo ausgeführter Untersuchungen geht hervor, daß die kontinuierlichen Absorptionsspektren von Molekülen sich in drei Gruppen ordnen lassen:

1. Absorption mit scharfer langwelliger Kante, auf die über das Gebiet einiger weniger Ångström starke Absorption folgt, z. B. NaJ, HgS, SO_3; dieser Typ findet sich im allgemeinen bei Verbindungen, die für Ionenverbindungen gehalten werden.

2. Ein zweiter Typ, bei dem die Absorption auf der roten Seite schwach einsetzt und sehr allmählich an Stärke zunimmt — manchmal tritt völlige

---

[1]) H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 724, 1931. — [2]) M. S. Desai, ebenda **85**, 360, 1933. — [3]) P. K. Sen-Gupta, Bull. Acad. Sci. U. P. **2**, 245, 1933. — [4]) P. K. Sen-Gupta, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 438, 1934. — [5]) R. S. Sharma, Bull. Acad. Sci. U. P. **3**, 17, 1933. — [6]) A. K. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 366, 1932. — [7]) A. K. Datta und P. K. Sen-Gupta, ebenda **139**, 397, 1933.

Auslöschung erst nach 500 bis 1000 Å ein; Beispiele hierfür sind HBr, HJ, die als nur schwach ionenhaft gebunden angesehen werden.

3. *Übergangstypen.* Die physikalische Deutung der soeben beschriebenen Eigenheiten läßt sich mit Hilfe des Franck-Condonschen Energiediagramms[1]) geben. In Fig. 1 stellt die untere Kurve den Normalzustand des Moleküls dar und hat daher ein tiefes Minimum, während die obere Kurve einem angeregten Zustand entspricht, der durch einen Elektronenübergang entsteht, bei dem Atome, Atom- oder Ionengruppen auseinanderfliegen, wodurch die abschüssige Kurve in Fig. 1 entsteht. Übergänge zur oberen Kurve gehen nur von den Enden der Schwingungsniveaus vor sich, wo die Übergangswahrscheinlichkeit am größten ist. (Beim Übergang vom Schwingungszustand Null ist die Übergangswahrscheinlichkeit jedoch gleich Eins.) Wir haben die obere Kurve so gewählt, daß Übergänge in diesem Zustand immer mit Dissoziation des Moleküls in Atome oder Atomgruppen verbunden sind, die einen gewissen, dem Abschnitt FD auf der Ordinate BD äquivalenten Betrag an kinetischer Energie übernehmen; BD bedeutet den Übergang vom Punkt B zum oberen Zustand. Für das spezielle Schwingungsniveau AB bedeutet der Übergang BD langwelligere Absorption als der Übergang AC.

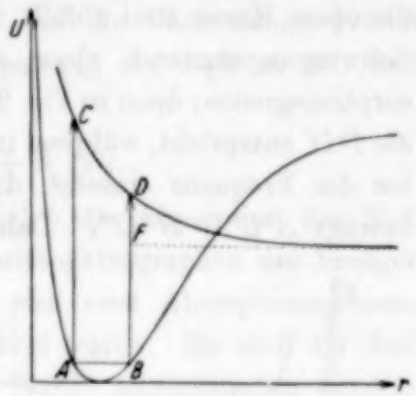


Fig. 1.

Diskussion.

Da die Kurve des Normalzustandes festgelegt ist und sich nicht ändert, müssen wir zur Klärung unserer Frage an die oberen Kurven, die die Änderung der potentiellen Energie zwischen den Bestandteilen in den angeregten Zuständen darstellen, herangehen. Daher spielt die obere Kurve für die Bestimmung der verschiedenen Typen kontinuierlicher Absorption eine wichtige Rolle.

Bekanntlich können wir Auskunft über die Übergänge von verschiedenen Schwingungsniveaus des unteren Zustandes nur erhalten, wenn die Absorptionsversuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden, wie Sommermeyer[2]) für einige Alkalihalogenide gezeigt hat. Solche Anregungen von Schwingungsniveaus finden ihren Ausdruck durch die Ver-

[1]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928. — [2]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.

schiebung des Absorptionsbeginns nach längeren Wellenlängen, oder in dem Auftreten einer Struktur der Absorptionsintensität nahe dem Kontinuum. Wie schon Sommermeyer diskutiert hat, ist der Verlauf der oberen Kurve maßgebend dafür, ob wir einfach eine Verschiebung der kontinuierlichen Absorption nach längeren Wellenlängen oder Struktur in der Absorptionsintensität oder beides erhalten. Wie Fig. 2 zeigt, in der die obere Kurve steil abfällt, verursacht der Übergang von einem höheren Schwingungszustand, etwa AB, eine starke Rotverschiebung der Absorptionsgrenze; denn in Fig. 2 beginnt in D Absorption bei einer Frequenz, die DD' entspricht, während in dem kaum höheren Punkt B die Absorption bei der Frequenz einsetzt, die BB' entspricht; die Energieverschiebung beträgt $A'C' + B''D''$. Daher wird auch die Wellenlängenverschiebung

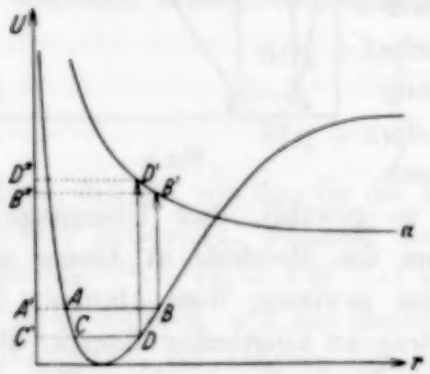


Fig. 2.

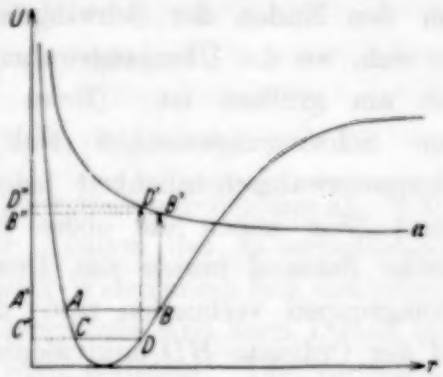


Fig. 3.

entsprechend groß sein und eine starke Rotverschiebung der kontinuierlichen Absorption bedingen. Ist dagegen die obere Kurve flach, so ändert sich nicht viel, wie Fig. 3 zeigt. $B''D''$ ist sehr klein gegen $B''D''$ in Fig. 2. In solchen Fällen ist die Kante scharf und das Absorptionsgebiet ziemlich schmal.

Da diese Überlegungen durch Sommermeyer[1]), Kuhn[2]) u. a. experimentell bestätigt sind, können wir nun einmal versuchen, den entgegengesetzten Weg zu gehen, d. h., von einer Untersuchung des Absorptionsverlaufs ausgehend, der oberen Kurve einen passenden Verlauf zuzuschreiben versuchen. Wo mehrere Abstoßungskurven existieren, hat jede einzelne ihren eigenen Verlauf und sie brauchen nicht, wie allgemein vorausgesetzt wird, einander parallel zu sein.

Wie schon erwähnt wurde, haben Forscher unseres Laboratoriums und anderen Orts in einigen Fällen versucht, die Differenz zwischen den

[1]) K. Sommermeyer, l. c. — [2]) K. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930.

atomaren Termwerten aus den beobachteten zwei oder mehr Absorptionsgrenzen zu berechnen, nämlich für CdS, SO_3, N_2O usw. Eine Übersicht hierüber liefert Tabelle 1. In vielen Fällen weichen diese Werte ziemlich weit von den wirklichen Termwerten ab, die die Spektralanalyse der betreffenden Elemente geliefert hatte. Der Fall des N_2O stellt ein sehr brauchbares Beispiel dar. Aus spektrophotometrischen Kurven hat Datta[1]) das Einsetzen der Absorption durch N_2O auf die Wellenlänge 2750 Å festgesetzt und diese Absorption der Aufspaltung des N_2O in NO und N (normal) zugeschrieben:

$$N_2O + h\nu_{2750} = NO + N\,(^4S).$$

Die Arbeit Dattas fortsetzend habe ich[2]) die Absorption des N_2O im Schumanngebiet mit dem Vakuum-Fluoritspektrographen des hiesigen Laboratoriums untersucht, und es fanden sich zwei Absorptionsgebiete, die bei 1850 und 1580 Å einsetzten und scharf waren. Sie sind der Aufspaltung des N_2O in NO und N (^2D) bzw. N (^2P) zugeschrieben worden:

$$N_2O + h\nu_{1850} = NO + N\,(^2D),$$
$$N_2O + h\nu_{1580} = NO + N\,(^2P).$$

Wir wollen jetzt die oberen Kurven, die die Wechselwirkung von NO mit N (^4S), N (^2D) bzw. N (^2P) darstellen, aus den unterschiedlichen Erscheinungsformen der verschiedenen kontinuierlichen Absorptionen konstruieren. Die von Datta gefundene Absorption war sehr ausgedehnt, wonach die Kurve α, die den ersten Vorgang darstellt (Fig. 4), sehr steil verläuft, verglichen mit β und γ, die ziemlich flach sind, da die von mir im Schumann-Gebiet gefundenen Absorptionen sehr schmal sind. Man sieht aus Fig. 4, daß das, was man aus dem Einsetzen der kontinuierlichen Absorptionen ablesen kann, die Differenzen BC und CD sind, so daß wir bei dem Versuch, die Differenzen $^4S - {}^2D$ und $^2D - {}^2P$ des Stickstoffs für BC bzw. CD einzusetzen, einen gewissen Fehler begehen, weil die richtige Abschätzung durch $B'C'$ bzw. $C'D'$, die Höhendifferenzen der Asymptoten, gegeben ist. Es ist daher nicht möglich, die Differenzen aus Absorptionsversuchen exakt abzuleiten. Die Neigung der Kurven zeigt deutlich, daß $BC < B'C'$ und $CD = C'D'$ ist. Aus Tabelle 1 lesen wir ab, daß $^4S - {}^2D$ des Stickstoffs sich aus Absorptionsversuchen zu klein ergeben hat, während $^2D - {}^2P$ richtig war, was mit den eben skizzierten Überlegungen übereinstimmt. Wenn die beiden Kurven fast parallel sind,

---

[1]) A. K. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 84, 1932. — [2]) P. K. Sen-Gupta, Bull. Acad. Sci. U. P. Im Druck befindlich.

wie β und γ, so ist die Abweichung von dem aus dem Bogenspektrum des Stickstoffs abgeleiteten richtigen Wert sehr gering. Es gibt aber noch einen anderen Fall; in dem ist der erste Einsatz der Absorption scharf, d. h. α verläuft flach, die zweite Absorption dagegen ausgedehnt, so daß β steil sein muß. Diese Sachlage wird durch Fig. 5 dargestellt. Hier ist BC viel größer als $B'C'$, und daher wird die aus dem Einsetzen der konti-

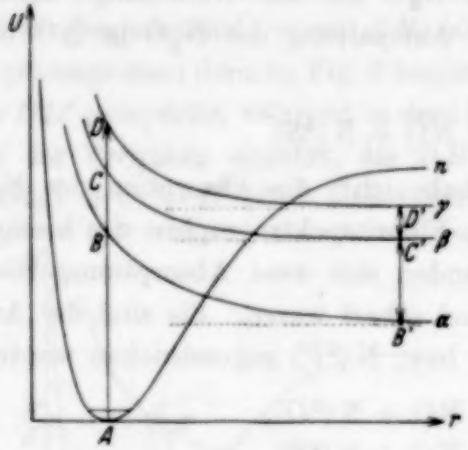


Fig. 4.

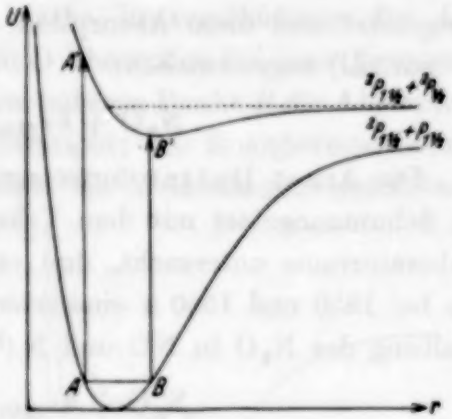


Fig. 5.

nuierlichen Absorption errechnete Termdifferenz sehr viel größer sein als die aus der Analyse des Bogenspektrums stammende. Solchen Fällen begegnen wir bei PbS, TeO_3 usw.

Wir wollen jetzt dieses Vorgehen auf alle kontinuierlichen Absorptionen anwenden, die zur Berechnung der Differenzen von atomaren Termwerten herangezogen worden sind.

Bei dem von Datta und Sen-Gupta[1]) untersuchten MoO_3 zeigen die Kurven relativer Absorption fast gleiche Neigung, daher werden α und β fast gleiche Neigung haben. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß BC, das $^3P - {}^1D_2$ für Sauerstoff entspricht, fast genau den Wert ergibt, den Frerichs[2]) aus dem Bogenspektrum gefunden hat.

Bei $_1TeO_3$ deuten die Kurven relativer Absorption auf ein der Fig. 5 ähnelndes Bild des Dissoziationsvorgangs, wo $BC > B'C'$ ist. Das bedeutet, daß $^3P - {}^1D_2$ des Sauerstoffs sich bei Absorptionsversuchen größer herausstellen müßte. Der ursprüngliche Versuch lieferte uns aber einen kleineren Wert. Zur Untersuchung dieser Frage wurde ein neuer Versuch bei tiefen

---

[1]) A. K. Datta u. P. K. Sen-Gupta, Proc. Roy. Soc. London (A) l. c. — [2]) R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.

Temperaturen angestellt, und es zeigte sich, daß das zweite Einsetzen der Absorption in Wirklichkeit bei 2600 Å liegt, so daß

$$BC = h\nu_{4600} - h\nu_{2600} = 2{,}1 \text{ Volt},$$

das ist > als die von Frerichs[1]) gefundenen 1,95 Volt, wie es auch sein sollte. In der ersten Arbeit war die zweite langwellige Grenze der Absorption ebenso wie die erste zweifellos infolge der Anregung höherer Schwingungsniveaus des Grundzustandes nach längeren Wellen verschoben. Wegen der Schärfe der ersten Absorption war für sie die Verschiebung im Vergleich zur zweiten vernachlässigbar. Für unsere Zwecke müssen wir das Einsetzen der Absorption wählen, das der tiefst möglichen Temperatur entspricht. Dieser Punkt ist von mir in der Arbeit über die Absorptionsspektren der Sulfide des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers[2]) besprochen worden.

Wo immer brauchbare Mikrophotometerkurven zur Verfügung standen, sind diese Überlegungen zur Erklärung der Abweichungen der aus Absorptionsspektren hergeleiteten atomaren Termdifferenzen benutzt worden.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß Differenzen, die aus Prädissoziationsspektren hergeleitet sind, auf diese Weise nicht erklärt werden können, da sie in keinem Zusammenhang mit den hier besprochenen Arten kontinuierlicher Absorption stehen.

Wir wollen nun auf einige Bemerkungen von Condon[3]) eingehen, die sich auf die Durchlässigkeitsgebiete in den Absorptionsspektren der Halogenmoleküle beziehen. Ein Halogenmolekül zeigt ein Absorptionsbandenspektrum, an das sich kontinuierliche Absorption anschließt; diese verschwindet nach Erreichen eines Maximums wieder und auf der ultravioletten Seite wird Licht wieder vollständig durchgelassen. Condon erklärt dies, indem er, wie üblich, vertikale Übergänge von den Enden der Schwingungsniveaus betrachtet; vgl. Fig. 6a. Ein Übergang BB' liefert Banden, während AA' kontinuierliche Absorption liefert, da A' oberhalb des Dissoziationskontinuums des betreffenden angeregten Zustandes liegt. [Im Falle einer Abstoßungskurve (Fig. 6b) würden wir gar keine Banden, sondern nur kontinuierliche Absorption finden.] Nach Condon ist die Absorption nur auf das Gebiet $ABB'A'$ begrenzt; jenseits desselben erscheint wieder Licht und erstreckt sich kontinuierlich weiter.

Was geschieht aber, wenn über der ersten angeregten Kurve eine zweite vorhanden ist, wie es sich für alle in Tabelle 1 gegebenen Verbindungen

---

[1]) R. Frerichs, Phys. Rev. l. c. — [2]) P. K. Sen-Gupta, Proc. Roy. Soc. London (A), **143**, 438, 1934. [3]) E. U. Condon, Phys. Rev. l. c.

herausgestellt hat? Die zweite Kurve wird in Fig. 6b durch β dargestellt. Für diesen Fall können wir den Condonschen Gedankengang folgendermaßen weiter führen. Nachdem das horizontale Niveau in A' überschritten ist, wird nach der Aussage von Condon das Licht wieder unabsorbiert hindurchgelassen, sobald wir aber den Punkt B'' erreichen, setzt erneut Absorption ein. Daher entspricht die Breite des Absorptionsgebietes

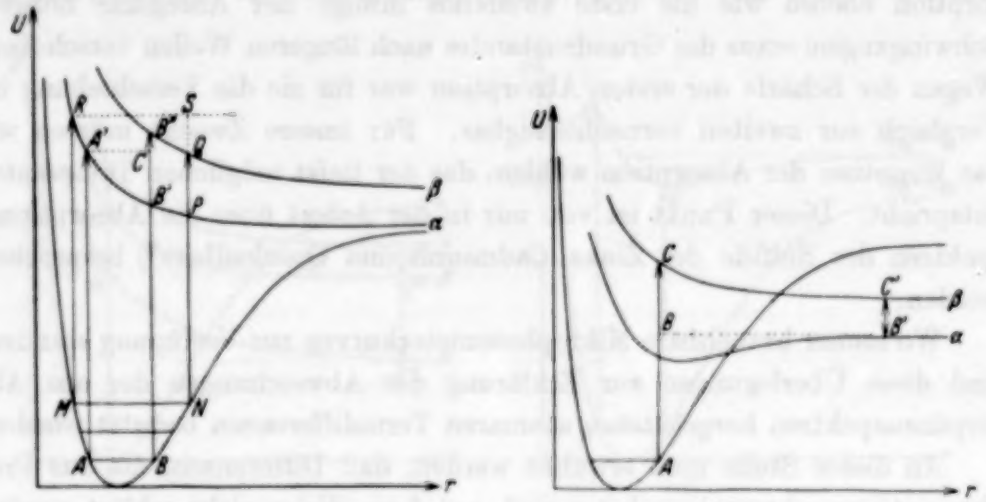


Fig. 6a. Fig. 6b.

zwischen den beiden durchlässigen Gebieten, von der ersten langwelligen Grenze der Absorption ausgehend, der Energiedifferenz der Niveaus A' und B', in der Fig. CB'. Dieser Vorgang wiederholt sich, wenn wir oberhalb der betrachteten das Vorhandensein weiterer Abstoßungskurven voraussetzen, die die Dissoziation des Moleküls in verschieden angeregte Bestandteile kennzeichnen. Es ist schon gesagt worden, daß die Neigung der Kurven, die die relative Absorption darstellen, einen gewissen Anhalt für den Verlauf der Abstoßungskurven liefern, so daß $B'C$ in Fig. 6b groß oder klein sein wird, je nachdem diese Kurve gegen die Horizontale mehr oder weniger geneigt ist. Vergleichen wir MoO_3 und TeO_3, so sehen wir, daß wir nach den Aufnahmen von Datta und Sen-Gupta[1]) für die erstere Substanz für $B'C$ fast 20 kcal, für die letztere fast 12 kcal erhalten. Die Absorptionskurve des MoO_3 für die erste Absorption sollte also steiler sein als die des TeO_3, wie sich auch wirklich ergab. Alle anderen Verbindungen verhalten sich ganz entsprechend.

Wenn die obere Kurve eine Abstoßungskurve ist, wird mit der Anregung höherer Schwingungsniveaus $B'C$ größer werden, d. h. das Absorptionsgebiet wird breiter werden und das darauf folgende durchlässige

[1]) A. K. Datta u. P. K. Sen-Gupta, l. c.

Tabelle 1. Aus Absorptionsversuchen abgeleitete Werte.

Substanz	Termdifferenz	Wert in Volt	Vergleich der den Termen entsprechenden Absorption	Zitat
N_2O	$^4S - {}^2D$ von N	2,20	$^4S < {}^2D$	A. K. Datta, l. c.
N_2O	$^2D - {}^2P$ „ N	1,13	$^2D = {}^2P$	P. K. Sen-Gupta, l. c.
TeO_3	$^3P - {}^1D_2$ „ O	1,66 (2,1*)	$^3P > {}^1D_2$	A. K. Datta und P. K. Sen-Gupta, l. c.
MoO_3	$^3P - {}^1D_2$ „ O	1,80	$^3P < {}^1D_2$	
TeS_3	$^3P - {}^1D_2$ „ S	1,30	$^3P > {}^1D_2$	P. K. Sen-Gupta, Bull. Acad. Sc. U. P. **3**, 65, 1933.
TeS_3	$^1D_2 - {}^1S_0$ „ S	1,50	$^1D_2 > {}^1S_0$	
P_2S_5	$^3P - {}^1D_2$ „ S	1,30	$^3P > {}^1D_2$	
P_2S_5	$^1D_2 - {}^1S_0$ „ S	1,50	$^1D_2 > {}^1S_0$	
H Br	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ von Br	(0,26)	$^2P_{3/2} < {}^2P_{1/2}$	(Am Ende dieser Arbeit gegeben.)
H I	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ I	(0,58)	$^2P_{3/2} < {}^2P_{1/2}$	
Na Br	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ Br	0,40 (0,36)	$^2P_{3/2} < {}^2P_{1/2}$	J. Franck, H. Kuhn, und C. Rollefson, l. c.
Na I	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ Br	0,98 (0,95)	$^2P_{3/2} = {}^2P_{1/2}$	
Rb Br	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ Br	0,41	$^2P_{3/2} = {}^2P_{1/2}$	
Rb I	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ I	0,94	$^2P_{3/2} = {}^2P_{1/2}$	M. S. Desai, l. c.
Li Br	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ Br	0,46	$^2P_{3/2} = {}^2P_{1/2}$	M. S. Desai, Bull. Acad. Sc. U. P. **2**, 31, 1932.
Li I	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ „ I	0,91	$^2P_{3/2} = {}^2P_{1/2}$	
Cd S	$^3P - {}^1D_2$ von S	1,30	$^3P > {}^1D_2$	P. K. Sen-Gupta, l. c
Hg S	$^3P - {}^1D_2$ „ S	1,22	$^3P > D_2$	
Hg S	$^1D_2 - {}^1S_0$ „ S	1,50	$^1D_2 > {}^1S_0$	
Zn S	$^3P - {}^1D_2$ „ S	1,33	$(^3P < {}^1D_2)$?	P. K. Sen-Gupta, l. c.
Pb S	$^3P - {}^1D_2$ „ S	1,50	$^3P > D_2$	R. S. Sharma, Bull. Acad. Sc. **3**, 17, 1933.

*) Die in Klammern gesetzten Werte sind von mir entweder neu bestimmt oder nach der Methode der Zerlegung der Kurven relativer Absorption neu geschätzt.

$>$, $=$, $<$ bedeuten größere, gleiche oder geringere Schärfe.

Gebiet schmaler. Schließlich kann $B'C$ bei R, wo es gleich SP ist, größer werden als $B'B''$ bei P, d. h. als PQ (vgl. Fig. 6b). In diesem Falle setzt die zweite Absorption ein, ehe die erste aufhört und es erscheint kein durchlässiges Gebiet. Dies scheint beim HgS[1]) der Fall zu sein. Einige im hiesigen Laboratorium untersuchte mehratomige Verbindungen verhalten sich ähnlich.

Der Fall des ZnS scheint eine Anomalie darzustellen. Das braucht aber nicht reell zu sein, da die zweite Absorption, die fast am äußersten Ende des Quarzspektrographen auftrat, teilweise von der Absorption des Instruments selbst verdeckt sein kann.

[1]) P. K. Sen-Gupta, l. c.

Tabelle 2. Werte der atomaren Termdifferenzen.

Atom	Termdifferenz	Wert in Volt	Zitat
N	$^4S - {}^2D$	2,37	Compton und Boyce, Phys. Rev. **33**, 145, 1929.
	$^2D - {}^2P$	1,19	
O	$^3P - {}^1D_2$	1,95	Frerichs, l. c.
	$^1D_2 - {}^1S_0$	2,10	
S	$^3P - {}^1D_2$	1,15	Ruedy, Phys. Rev. **43**, 1045, 1933. Meissner, Bartelt und Eckstein, ZS. f. Phys. **86**, 54, 1933.
	$^1D_2 - {}^1S_0$	1,22	
Cl	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	0,19	L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.
Br	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	0,46	
I	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$	0,94	

Es sind nur wenige Fälle, in denen der ersten langwelligen Grenze kontinuierlicher Absorption Banden vorgelagert sind, wie Sharma[1]) sie beim PbS fand. Wegen des Auftretens dieser Banden muß der erste angeregte Zustand α in Fig. 7 ein flaches Minimum aufweisen, während die Kurve β wie üblich gleichmäßig abfällt. Die erste kontinuierliche Absorption wird also auf der Seite langer Wellen auf der Asymptote in B einsetzen, so daß BC immer größer sein wird als $B'C'$. In solchen Fällen brauchen wir keine Mikrophotogramme.

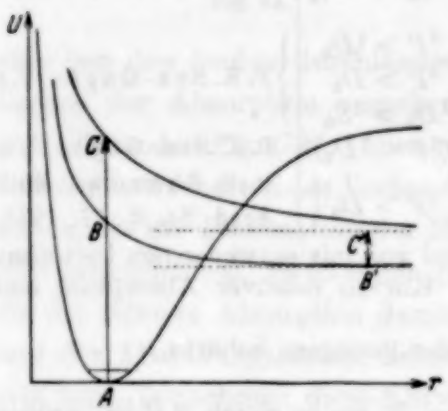


Fig. 7.

Spezielle Fälle.

Alkalihalogenide. Die für $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ des Halogens in Alkalihalogeniden abgeleiteten Werte sind fast gleich den aus der Analyse der Bogenspektren ermittelten. Beim NaJ finden wir, daß die die beiden Absorptionen darstellenden Kurven gegen die Wellenlängenachse die gleiche Neigung haben. Beim NaBr sind die Neigungen stark voneinander verschieden, d. h., daß $B'C' - BC$ (Fig. 4) einen ganz beträchtlichen Betrag erreicht; wir sollten daher einen zu kleinen Wert für $^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ erhalten. Wie Datta und ich[2]) in einer früheren Arbeit ausgeführt haben, sind die von Franck, Kuhn und Rollefson[3]) für die erste und zweite Absorption ermittelten

[1]) R. S. Sharma, l. c. — [2]) A. K. Datta u. P. K. Sen-Gupta, l. c. — [3]) J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, l. c.

Intensitätskurven der Alkalihalogenide nicht voneinander getrennt, sondern sie überlagern sich. Franck und seine Mitarbeiter haben in jedem Falle die in den Fig. 8 und 9 durch die ausgezogene Linie gegebene Resultierende gemessen. Dabei ist natürlich die erste langwellige Grenze ganz klar geblieben, der Punkt, in dem sie auf die Wellenlängenachse trifft, kann also mit einiger Genauigkeit festgelegt werden. Für die zweite Absorption kann dieses Einsetzen aber überhaupt nicht bestimmt werden. Daher haben Franck und seine Mitarbeiter den Wert für die Termdifferenz aus den Stellen maximaler Absorption der beiden Kurven unter der Annahme abgeleitet, daß alle oberen Kurven für die angeregten Zustände im Franck-Condon-Diagramm wahrscheinlich einander parallel seien. Dieses Vorgehen kann nur ganz grob als richtig angesehen werden. Um den genauen Wert zu finden, müssen wir versuchen, die überlagerte Kurve (Fig. 8 und 9) in die

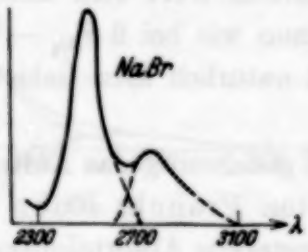


Fig. 8.

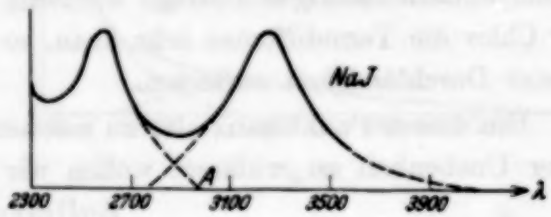


Fig. 9.

beiden Kurven, aus denen sie sich zusammensetzt, zu zerlegen, und das Einsetzen der zweiten Absorption durch Extrapolation zu ermitteln. Wir haben zu diesem Zweck verschiedene Versuche an den von Franck, Kuhn und Rollefson für NaBr und NaJ gefundenen Kurven unternommen, und die zuverlässigste Aufspaltung ist durch die gestrichelten Linien in Fig. 8 und 9 gegeben. Das Einsetzen der zweiten Absorption kann auf den Kurven leicht abgelesen werden. Die verbesserten Werte sind daher:

$$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2} = 0{,}36 \text{ Volt für Br (aus NaBr)},$$
$$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2} = 0{,}95 \text{ Volt für J (aus NaJ)}.$$

Wie man sieht, ist das Ergebnis für Jod sehr befriedigend, während das für Brom nicht der Fall ist. Das entspricht aber den Erwartungen, da die erste Absorption bei NaBr sehr allmählich einsetzt, während die zweite sehr scharf ist.

Wasserstoffhalogenide. Die hier verfolgten Überlegungen scheinen viel Licht auf gewisse Unregelmäßigkeiten zu werfen, die Datta[1]) in den Ab-

[1]) A. K. Datta, ZS. f. Phys. **77**, 404, 1932.

sorptionsspektren des HBr und HJ gefunden hat. Zunächst ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß jenseits der ersten Absorption kein Durchlässigkeitsgebiet existiert, was die Dattaschen Argumente für den Aufbau dieser Verbindungen aus Ionen zu schwächen scheint; und zum zweiten das Auftreten einer Unebenheit an einer bestimmten Stelle der Kurve, die den Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt. Allen Forschern auf diesem Gebiet ist bekannt, daß sämtliche Wasserstoffhalogenide ein sehr ausgedehntes Spektrum haben, welches der Wechselwirkung eines H-Atoms mit einem normalen Halogenatom zugeschrieben worden ist. Ist nun aus irgendeinem Grunde die zweite Absorption vergleichsweise sehr viel steiler, so wird BC (in Fig. 4) sehr viel kleiner als $B'C'$ sein, so daß die Abweichung $BC - B'C'$ die Größenordnung der Werte für das entsprechende Halogenatom erreichen kann. Dieser, aus einer Deutung der experimentellen Daten abgeleitete Wert wird daher zu einem extrem niedrigen Betrage werden. Ist nun wie bei $2\,P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ für Chlor die Termdifferenz sehr klein, so wird natürlich kein Gebiet erneuter Durchlässigkeit auftreten.

Um diesen Punkt ganz klar zu machen und gleichzeitig das Auftreten einer Unebenheit zu erklären, wollen wir die von Franck, Kuhn und Rollefson[1]) gegebene Absorptionskurve für NaBr benutzen.

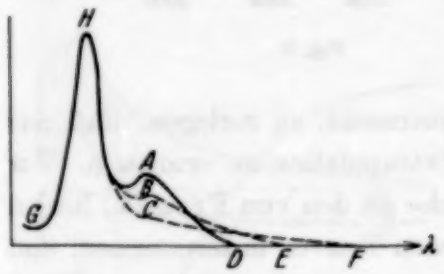


Fig. 10.

Die gefundene Kurve ist in Fig. 10 durch die ausgezogene Linie dargestellt. Die erste Absorption AD ist auf der langwelligen Seite ausgedehnt. Mit immer geringer werdender Neigung der ersten Absorption AD verliert das Maximum immer mehr an Höhe. Es zeigt sich, daß die zusammengesetzte Kurve ihr Aussehen ändert, das Maximum der ersten Absorption ist fast nicht mehr zu finden und schließlich ist C nur noch durch eine Unebenheit in der Kurve angedeutet, die sich nun sehr weit erstreckt.

Zur Erklärung der Beobachtungen an den Kurven für HBr und HJ können wir annehmen, daß der Vorgang wirklich durch die Kurve $GHCF$ (Fig. 10) darstellbar ist, so daß, obgleich die Kurve für HBr und HJ fast ganz gleichförmig verläuft, wir sie doch schließlich in zwei Kurven zerlegen können, wie die Fig. 11 und 12 zeigen. Die Kurve, die die photochemische Zersetzung des HBr etwa in H und Br ($^2P_{3/2}$) darstellt, ist wenig

[1]) J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, l. c.

geneigt und erhebt sich nicht hoch, während die der Zerlegung in H und Br ($^2P_{1/2}$) entsprechende plötzlich und steil einsetzt. N. K. Saha[1]) ist bei der Zerlegung der Kurve für CH_2Cl_2 ähnlich vorgegangen. Die langwelligen Grenzen der ersten Absorption sind für HBr und HJ von Datta[2]) gegeben worden und die für die zweite Absorption sind aus den durch die gestrichelten Linien in den Fig. 11 und 12 dargestellten Kurven gewonnen.

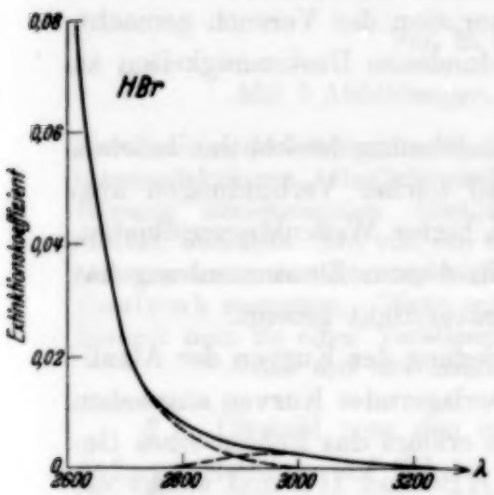


Fig. 11.

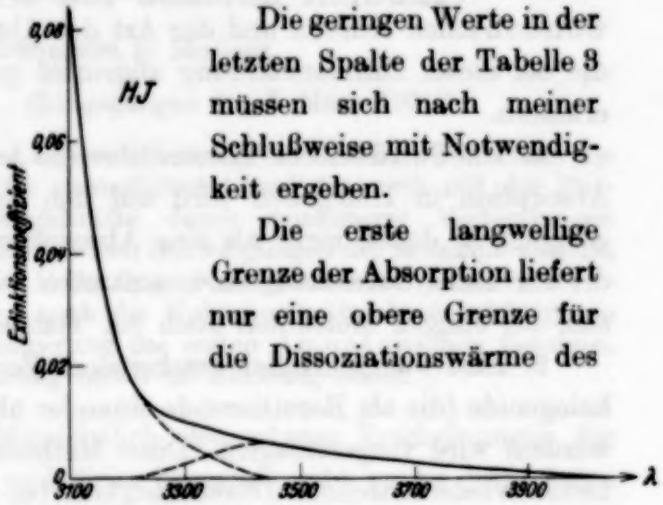


Fig. 12.

Die geringen Werte in der letzten Spalte der Tabelle 3 müssen sich nach meiner Schlußweise mit Notwendigkeit ergeben.

Die erste langwellige Grenze der Absorption liefert nur eine obere Grenze für die Dissoziationswärme des betrachteten Moleküls. Das haben Herzberg u. a. in vielen Fällen sowohl experimentell als auch theoretisch als richtig erwiesen. Der Fehler dieses Wertes wird um so geringer sein, je flacher die oberen Abstoßungskurven im Franck-Condonschen Diagramm verlaufen. Die sehr breiten Absorptionsgebiete des HBr und HJ, die Datta fand, scheinen auf ziemlich hohe Beträge der Dissoziationswärmen hinzuweisen und nicht auf so außerordentlich genau stimmende Werte, wie er sie angegeben hat. Derartig genau richtig herauskommende Werte würden durch sehr scharfe Absorptionsstellen gekennzeichnet sein müssen, wie er sie nicht gefunden hat. Zieht man die Hauptkurven der Fig. 11 und 12, indem man sie ein bißchen ausgleicht, so verschiebt sich die erste langwellige Grenze nach kürzeren Wellenlängen, wodurch die Werte in der letzten Spalte der Tabelle 3 niedriger werden.

Tabelle 3.

Substanz	Beginn der ersten Absorption	Beginn der zweiten Absorption	$^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$ des Halogens
HBr	3260 Å	3000 Å	0,33 Volt
HJ	4040 Å	3450 Å	0,52 „

[1]) N. K. Saha, Bull. Acad. Sci. U. P. **2**, 233, 1933. — [2]) A. K. Datta, l. c.

Zusammenfassung.

1. Allgemein ist gefunden worden, daß durch einen Elementarakt der Lichtabsorption ein Molekül in seine Bestandteile, die verschieden angeregte Zustände erreichen können, dissoziiert und daß die verschiedenen Absorptionsgrenzen Näherungswerte für die entsprechenden Termwerte liefern. In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der Betrachtung der Franck-Condonschen Kurven und der Art der Absorption der Versuch gemacht, die bei dieser Differenzbildung allgemein gefundenen Unstimmigkeiten zu erklären.

2. Die Condonsche Theorie über die Ausdehnung der kontinuierlichen Absorption in Halogenen wird auf den Fall solcher Verbindungen ausgedehnt, in denen mehr als eine Absorption hinter Wellenlängengebieten, die für Licht durchlässig sind, auftreten. In diesem Zusammenhang hat sich bei einigen Molekülen auch ein Temperatureffekt gezeigt.

3. Eine wahrscheinlich erscheinende Zerlegung der Kurven der Alkalihalogenide (die als Resultierende einander überlagernder Kurven angesehen werden) wird vorgeschlagen. Diese Methode erklärt das Fehlen eines Gebietes wiederkehrender Durchlässigkeit bei HBr und HJ und stützt die Annahme, daß es sich hier um Ionenbindung handelt.

Herrn Prof. M. N. Saha gebührt mein aufrichtiger Dank für das lebhafte Interesse und die wertvolle Hilfe, die er meiner Arbeit hat angedeihen lassen. Herrn H. K. Trivedi danke ich auch für einige Diskussionen in diesem Zusammenhang.

Allahabad (Indien), Department of Physics, University.

[Aus dem Institut für angewandte Mineralogie, Laboratorium für physikomechanische Eigenschaften von dispersen Systemen und Oberflächenschichten (Physiko-chemische Abteilung)].

Molekulartheorie der äußeren Reibung.

Von **B. Derjaguin** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1934.)

Es wird eine Molekulartheorie der äußeren Reibung entwickelt. Wenn man die intermolekularen Attraktionskräfte vernachlässigt und die rasch mit der Entfernung abnehmenden Abstoßungskräfte durch quasistarre Verbindungen ersetzt, und außerdem von den thermischen Schwingungen der Moleküle absieht, so kommt man zu allen empirischen Reibungsgesetzen, deren zwei von Amonton-Coulomb stammen. Wenn man auch die Kohäsionskräfte berücksichtigt, so kommt man zu einer Verallgemeinerung des ersten Amontonschen Gesetzes, das mit der Erfahrung besser in Einklang steht.

§ 1. Obwohl man den offensichtlich elementaren Erscheinungen der äußeren Reibung auf Schritt und Tritt begegnet, gibt es bis jetzt keine vollständig ausreichende Theorie, die die empirischen Gesetze von Amonton-Coulomb für die äußere Reibung begründet oder auch nur genaue Angaben über ihren Mechanismus macht[1])[2]). Bevor wir zur Entwicklung unserer Theorie schreiten, müssen wir die Gesetzmäßigkeiten bei der äußeren Reibung genau formulieren, welche nach unserer Meinung grundlegend sind und eine theoretische Begründung erhalten müssen.

Vor allem gehören dazu zwei Sätze, die, wie leicht einzusehen, den Reibungsgesetzen von Amonton-Coulomb äquivalent sind.

1. Das Element dF der Reibungskraft, daß das Flächenelement ds der „Kontakt"-Fläche zweier fester Körper zum Ursprung hat, ist gleich:

$$dF = \mu dN, \tag{1}$$

[1]) In qualitativer Form ist eine Reibungstheorie von W. Hardy entwickelt worden (Fourth report on coll. chem. and its general and industrial applicat. London 1922, S. 185). Einige Ideen dieser Arbeit sind in unserer Theorie verwendet und mathematisch entwickelt worden. — [2]) Eine andere Theorie, die von G. Tomlinson stammt (Phil. Mag. **7**, 905, 1929), leitet das erste Reibungsgesetz ab, indem sie eine Voraussetzung einführt, die ihm im wesentlichen äquivalent ist; sie kann daher nicht als seine Begründung gelten. Man muß auch die Theorie von K. Terzaghi erwähnen (Erdbaumechanik, Wien 1925, S. 50), die eine Mittelstellung zwischen den rein molekularen Mikrotheorien und den Makrotheorien einnimmt, die die Reibung mit groben Unebenheiten erklären.

wo dN die auf das Flächenelement ds der Berührungsfläche wirkende normale Reaktionskraft und μ der vom spezifischen Druck $p = \frac{dN}{ds}$ unabhängige Koeffizient der äußeren Reibung ist.

2. Die gesamte Reibungskraft ergibt sich durch Summierung der Elementarkräfte:

$$F = \int dF = \int \mu \, dN = \int \mu p \, ds, \qquad (1^1)$$

Gesetz von der Addierbarkeit der Reibung.

Zu diesen grundlegenden Sätzen fügen wir folgende Gesetze hinzu, die, wie die Erfahrung zeigt, unter bestimmten Bedingungen richtig sind:

3. Die dynamische Reibung ist gleich der statischen und ist unabhängig von der Geschwindigkeit (bei kleinen Geschwindigkeiten).

4. Der Reibungskoeffizient ist von der Temperatur unabhängig.

Die Untersuchungen W. Hardys zeigten, unter welchen Bedingungen diese Gesetze gültig sind. Vor allem ergab sich, daß Gleitung in ihrer reinen Gestalt mit Bildung einer bestimmten „Gleitebene" offenbar nur in Gegenwart einer fremden Zwischenschicht, die die Rolle eines Schmiermittels spielt, nicht aber im Falle ganz reiner Oberflächen beobachtet werden kann; in diesem letzten Falle hat, wie die Erfahrung lehrt, die relative Bewegung gewöhnlich Verletzungen der Oberflächen[1]) zur Folge, da Kohäsionskräfte von derselben Art wie diejenigen, die die Körper in sich zusammenhalten, zu überwinden sind. Hierbei ist Gesetz 1, wie G. Tomlinson gezeigt hat[2]), nicht erfüllt, und auch für $N = 0$ oder gar $N < 0$ verschwindet die Reibung nicht. In Gegenwart einer Schmierschicht indessen, die chemisch eine bestimmte Substanz darstellt, sind die Sätze 1 und 2, nach den Versuchen W. Hardys[3]), mit großer Genauigkeit in einem weiten Intervall der spezifischen Drucke mit Ausschluß sehr kleiner Drucke erfüllt. Abweichungen von Gesetz 3 treten nach W. Hardy[4]) dann auf, wenn sich der Reibungskoeffizient mit der Zeitdauer der Berührung ändern kann. Dies muß mit irgendwelchen Veränderungen der Oberflächen oder der Schmierschicht zusammenhängen. Daher können wir annehmen, daß die Abweichungen vom Gesetz 3 nicht durch das Wesen des Mechanismus der Gleitung, sondern durch nebensächliche Faktoren hervorgerufen werden. Satz 4 ist nach W. Hardy[5]) immer erfüllt, wenn das Schmier-

[1]) W. Hardy u. F. Hardy, Phil. Mag. **6**, 38, 1919. — [2]) G. Tomlinson, Phil. Mag. **7**, 905, 1929, § 12. — [3]) W. Hardy u. L. Bircumshaw, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 2, 1925. — [4]) Fourth rep. on coll. chem. London 1922, S. 187. — [5]) W. Hardy u. L. Bircumshaw, l. c.

mittel eine chemisch bestimmte Substanz darstellt, und nur im Falle von Gemischen (oder bei chemischen Veränderungen) wird eine Temperaturabhängigkeit der Reibung bemerkt. Wir können daher annehmen, daß die vier Reibungsgesetze streng erfüllt sind, wenn Gleitung in ihrer reinen Gestalt (mit Bildung einer Gleitebene) ohne Nebenerscheinungen vorhanden ist, und wenn die Kohäsionskräfte so klein sind, daß sie kein gegenseitiges Anhaften (und folglich keine Verletzung) der Oberflächen hervorrufen (das Anhaften kann man als verantwortlich für die Abweichungen von Gesetz 1 bei kleinen Belastungen ansehen).

§ 2. Elementarprozeß der äußeren Reibung. Um den Mechanismus der äußeren Reibung zu erklären[1]), betrachten wir die Gleitung zweier identischer, gleich orientierter Kristallgitterebenen, die man als zu zwei Einkristallen gehörig betrachten kann, relativ zueinander. Dieser Fall, der einem Elementarprozeß der äußeren Reibung entspricht, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

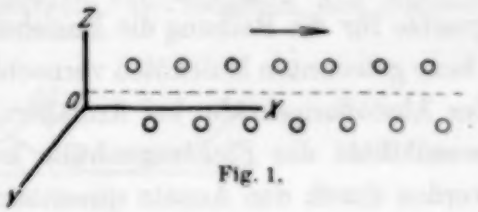


Fig. 1.

Setzen wir voraus, daß die untere Fläche festliegt, so wird unter der Voraussetzung, daß die Flächen parallel sind, die Lage der oberen relativ zur unteren bestimmt durch drei phänomenologische Koordinaten x, y, z, die von der mittleren Lage der Moleküle abhängen, wobei wir diese Koordinaten so auswählen, daß sich die virtuelle Arbeit der äußeren makroskopischen Kräfte darstellen läßt in der Form:

$$\delta' A = F_x \delta x + F_y \delta y - N \delta z, \tag{2}$$

wo F_x, F_y, $-N$ die Komponenten der resultierenden äußeren Kraft sind, bezogen auf die Achsen eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen Ebene XOY mit der Gleitebene zusammenfällt; im weiteren wollen wir annehmen, daß

$$F_y = 0, \quad F_x = F.$$

Die Tatsache, daß die untere Fläche unbeweglich ist, bedeutet hierbei, daß die von den äußeren Kräften auf sie ausgeübte Arbeit gleich Null ist.

Wenn wir die thermischen Schwingungen vernachlässigen, wenn wir also das System als statisch betrachten, können wir annehmen, daß die Koordinaten $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n$, die die Konfiguration der Oberflächenmoleküle

[1]) Vgl. hierzu auch das Feilenmodell der Gleitung von J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 572, 1926 (§ 2, 3).

bestimmen, sich gesetzmäßig mit der Änderung der phänomenologischen Koordinaten ändern und daher Funktionen von x, y, z sind:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_1 &= \zeta_1(x, y, z), \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \zeta_n &= \zeta_n(x, y, z). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wir setzen voraus, daß die Größen ζ_i außerdem noch von der Ausgangslage des Systems abhängen, d. h. davon, in welche „Vertiefung" der unteren Netzebene anfangs ein bestimmter Knoten des oberen Kristallgitters geraten war. Deshalb sind die ζ_i mehrdeutige Funktionen von x, y, z. Die Entstehung einer solchen Vieldeutigkeit kann man an dem Beispiel zweier ineinandergedrückter Bürsten (oder gezahnter Oberflächen mit biegsamen Zähnen) anschaulich machen).

Aus dem obigen (§ 1) geht hervor, daß man zur Ableitung der Grundgesetze für die Reibung die Anziehungskräfte zwischen den durch die Gleitebene getrennten Molekülen vernachlässigen muß. Das plötzliche Anwachsen der Abstoßungskräfte bei Annäherung der Moleküle infolge geringer Kompressibilität der Elektronenhülle kann in erster Näherung berücksichtigt werden durch den Ansatz quasistarrer Verbindungen[2]), ausgedrückt durch die Gleichung:

$$f(\zeta_1, \ldots, \zeta_n) = 0. \tag{4}$$

Durch Elimination der Mikroordinaten ζ_i aus (3) und (4) ergibt sich:

$$z = \varphi(x, y), \tag{5}$$

wo angesichts der Vieldeutigkeit von Funktionen (3) $\varphi(x, y)$ auch eine vieldeutige Funktion ist.

Die Fläche $z = \varphi(x, y)$ ist schematisch in Fig. 2 dargestellt.

Ein beliebiger Punkt auf dieser Fläche gibt einen bestimmten Zustand des Systems, insbesondere entspricht Punkt A dem Gleichgewichtszustand bei der Bedingung $F_x = F_y = 0$. Bei Zunahme von F verschiebt sich der abbildende Punkt, und bei einer bestimmten Grenzlage B wird die Konfiguration des Systems labil; dabei findet angesichts der Vieldeutigkeit von $\varphi(x, y)$ ein sprunghafter Übergang des Systems in eine andere Konfiguration statt[3]), dargestellt durch Punkt B_1, der in einer anderen „Vertiefung" der Fläche liegt.

---

[1]) Vgl. auch das Modell zur Hysteresis von L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85, 1928. — [2]) Vgl. hierzu den Artikel von H. Lossinka, B. Schmidt u. F. Sauerwald, Die Frage nach der gittergeometrischen Bedingtheit der Gleitflächen in Kristallen, ZS. f. Phys. **85**, 760, 1933. — [3]) Vgl. auch L. Prandtl, l. c.

Die Gleichgewichtsbedingungen der oberen Kristallfläche sind (bei $F_y = 0$):

$$F = F_x = \frac{\partial z}{\partial x} N, \tag{6}$$

$$0 = \frac{\partial z}{\partial y}. \tag{6^1}$$

Der Koeffizient der statischen Reibung ist gleich dem Maximalwert von $\partial z/\partial x$, der sich in einem der Grenzpunkte B, C befindet.

Bezeichnen wir den Neigungswinkel der entsprechenden Tangentialebene mit α (Fig. 2), so erhalten wir für die statische Reibung $F_s = F_{max}$:

$$F_s = \operatorname{tg}\alpha \cdot N, \tag{7}$$

$$\mu_s = \operatorname{tg}\alpha. \tag{7^1}$$

Wie man sieht, ist das erste Reibungsgesetz erfüllt und das rechtfertigt die Voraussetzung, daß die Abstoßungskräfte, die zwischen den Atomen

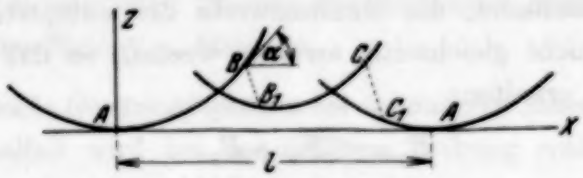


Fig. 2.

und Molekülen bestehen, absolut starren Verbindungen äquivalent sind; die Zunahme von μ_s bei kleinen Belastungen kann auf das Vorhandensein von Anziehungskräften zurückgeführt werden. Weiter ist leicht zu sehen, daß die Richtung der Verschiebung von der Richtung der Schubkraft abweichen und auf die Größe des Reibungskoeffizienten Einfluß haben kann.

Bei einem sprunghaften Übergang des Systems, z. B. vom Zustand B in den Zustand B_1, leisten die äußeren Kräfte eine gewisse Arbeit A, die, wie wir voraussetzen, in thermische Schwingungen der Moleküle übergeht.

Offensichtlich ist die dynamische Reibung gleich

$$F_d = \frac{\sum A}{l}. \tag{8}$$

Darin ist l die Identitätsperiode des Kristallgitters in Richtung der wirkenden Kraft[1]), und das Summenzeichen bezieht sich auf alle „Sprünge", die im Ver-

[1]) Es kann vorkommen, daß die Gleitrichtung systematisch von der Richtung der Kraft F abweicht; dann ist unter l die Projektion derjenigen der tatsächlichen Systembewegung entsprechenden Verschiebung des Bildpunktes auf die Kraftrichtung zu verstehen, die den Punkt in eine der Anfangslage äquivalente Lage überführt.

lauf dieser Periode stattfinden. Die Größen der Kraft F, die den Systemzuständen B, C, ... entsprechen, sind proportional der Belastung N, folglich ist die Arbeit A auch proportional N, und das erste Reibungsgesetz ist erfüllt; Satz 3 dagegen ist nicht erfüllt. In der Tat, die verlorene Arbeit $\sum A$ muß gleich sein der Arbeit $\int_A^{A_1} F_x \, dx$ der Kraft F_x längs der Strecke l; daher

$$\sum A < F_{max} \cdot l$$

und unter Berücksichtigung von (8)

$$F_d < F_s; \; \mu_d < \mu_s. \tag{9}$$

Gleichzeitig erweist sich Gesetz 2 nur für die dynamische Reibung als richtig. Das kommt daher, weil für zwei „starr" miteinander verbundene[1]) Kristallebenen, analog den betrachteten, wo die Gleitung auf der unteren Kristallfläche stattfindet, die Maximalwerte der entsprechenden Kräfte im allgemeinen nicht gleichzeitig erreicht werden, so daß wir statt des Additionsgesetzes erhalten:

$$F_{ges.} < F_1 + F_2. \tag{10}$$

Zum Schluß bemerken wir, daß sich im Falle dynamischer Reibung auch bei stetiger Richtungsänderung der Kraft F die Gleitrichtung unstetig ändern muß, wobei das Vorhandensein verschieden orientierter Gleitlinien zutage tritt; die Größe von F_d ändert sich dabei auch, manchmal unstetig, manchmal (während der Zeit, in der die Gleitrichtung konstant bleibt) stetig nach dem Gesetz $F_d = \frac{F_{d,0}}{\cos(x, g)}$, wo g die Gleitrichtung bedeutet (siehe Fußnote 1 auf S. 665).

§ 3. Anwendung der Theorie auf die Gleitung in Einkristallen. Die oben dargestellte Theorie kann man auf die innere Gleitung in Idealkristallgittern anwenden, wenn man die Kohäsionskräfte berücksichtigt, die dort ziemlich groß sind. In unserer Theorie ist die Reibungskraft bedingt durch Unebenheiten in der Äquipotentialfläche der Abstoßungskräfte[2]), die bei Annäherung der Elektronenhüllen entstehen, d. h. durch die Existenz entsprechender Potentialschwellen. Da die Anziehungskräfte einen größeren

---

[1]) Die starre Verbindung drückt sich aus durch zwei Gleichungen von der Gestalt $x_2 - x_1 = \text{const}$, $y_2 - y_1 = \text{const}$. — [2]) Vgl. die Theorie von W. Hardy (Fourth rep. on coll. chem. London 1922, S. 192—193).

effektiven Wirkungsradius haben und langsamer mit der Entfernung abnehmen, so müssen die Äquipotentialflächen für diese Kräfte (die man hier nicht mehr als in eine Fläche zusammenfallend betrachten kann) flacher und gleichmäßiger sein. Daher kann man die Tangentialkomponenten dieser Kräfte in erster Näherung gleich Null setzen[1]) und nun ihre Normalkomponenten berücksichtigen, deren Resultierende als von der Schiebung unabhängige Konstante gelten kann[2]). Somit kann man die Wirkung der Anziehungskräfte als äquivalent einer äußeren Belastung N_0 ansehen und für den Grenzwert der Schubkraft F_s setzen:

$$F_s = \mu_s (N + N_0). \tag{11}$$

Angesichts der relativ langsamen Abnahme der Anziehungskräfte mit dem Abstand kann man N_0 gleich der Zugfestigkeit annehmen[3]). Wenn F_s klein gegen N_0 ist, so läßt sich der Kristall leicht ohne Zerstörung seiner Ganzheit deformieren, d. h. seine Plastizität ist groß; daher sind vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie aus diejenigen Kristalle plastischer, deren Reibungskoeffizient μ_s klein ist.

§ 4. Statistische Gesetzmäßigkeiten bei der äußeren Reibung. Der in § 2 betrachtete Idealfall wird bei der äußeren Reibung realer Körper auch nicht näherungsweise verwirklicht, schon deswegen nicht, weil er genau gleiche Orientierung der angrenzenden Kristallflächen voraussetzt; schon die kleinste Abweichung in der Orientierung führt dazu, daß in verschiedenen Teilen der angrenzenden Flächen eine ganz verschiedene relative Knotenverteilung in den beiden Kristallgittern besteht[4]). Wir wollen jetzt die Voraussetzung von der gleichen Orientierung fallen lassen und gleichzeitig versuchen, unsere Theorie auf die Reibung bei Polykristalloberflächen auszudehnen. Offenbar kann man die äußere Reibung in diesem Falle

---

[1]) Die Berücksichtigung der Tangentialkomponenten führt übrigens zu derselben Formel (11) (siehe weiter unten, § 4). — [2]) Zur Rechtfertigung einer solchen getrennten Behandlung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte kann man auf die klassische Theorie der Kapillarität zurückgehen, wobei man die Abstoßungskräfte dem thermischen Druck gleichstellt und bei der Behandlung der Anziehungskräfte die diskrete Struktur der Materie vernachlässigt. — [3]) Vgl. G. Tomlinson, l. c. — [4]) Bei der Ableitung der Reibungsgesetze haben wir explizite diese Voraussetzung nicht benutzt; indessen sieht man leicht, daß bei ungleicher Achsenorientierung der beiden Flächen die Fläche $z = \varphi(x, y)$, dargestellt in Fig. 2, im Verlauf einer Identitätsperiode (oder Quasiperiode) nicht aus einigen Wellen besteht, sondern im allgemeinen Fall aus einer sehr großen Zahl dicht verteilter Vertiefungen, was zu Ergebnissen führt analog denen, die weiter unten (§ 4) behandelt werden.

als das Aufeinanderwirken einer sehr großen Zahl von aneinandergrenzenden Mikrokristallflächenpaaren betrachten. Alle diese Paare kann man in eine Reihe von Gruppen einteilen; jede Gruppe vereinigt Paare, die untereinander hinsichtlich der Struktur gleichartig sind, und die sich gegenseitig berührenden Mikroebenen, die jedes solche Paar bilden, sind entweder in ein und demselben Augenblick gleich gelagert in bezug auf ihre Partner und auf die Bewegungsrichtung (d. h. ihre kristallographischen Richtungen bilden mit der Gleitrichtung gleiche Winkel) unter Bewahrung dieser Eigenschaft während der ganzen Bewegung, oder aber man beobachtet diese gleiche Lagerung in verschiedenen Mikroebenenpaaren der betreffenden Gruppe zu verschiedenen Zeitpunkten, d. h. für verschiedene Werte der allgemeinen phänomenologischen Koordinate, bezogen auf eine Achse parallel zur Gleitrichtung.

Man kann sagen, daß sich in dem Verband einer jeden Gruppe gleichartige Paare von Mikroflächen mit allen möglichen „Phasendifferenzen" befinden. Dann ist klar, daß sich die Mikrokoordinaten $\zeta_{i,j}^{(k)}$ (wo Index i die Zugehörigkeit zu der betreffenden Gruppe, Index (k) die verschiedenen Möglichkeiten in bezug auf die „Phasendifferenz" angibt und Index j sich auf die verschiedenen Mikrokoordinaten ein und desselben Flächenpaares bezieht) durch die allgemeinen phänomenologischen Koordinaten x, y, z auf folgende Weise ausdrücken müssen:

$$\zeta_{i,j}^{(k)} = \eta_{i,j}(x + k, y, z); \tag{12}$$

hier ist $\eta_{i,j}$ entweder eine periodische oder eine quasiperiodische Funktion des Arguments $x + k$.

Wenn wir jetzt die statistische Gesamtheit der beliebig orientierten Flächen betrachten, so wird, dank dem Nichtvorhandensein irgendeiner vorherrschenden Richtung bei der Gesamtheit aller möglichen Phasendifferenzen, bei relativer Bewegung der beiden Flächen in der x-Richtung die Koordinate y streng konstant bleiben und nicht solche Schwankungen zeigen, wie man sie in dem früher (§ 2) untersuchten Fall beobachten konnte. Daher werden wir im weiteren $\zeta_{i,j}^{(k)} = \eta_{i,j}(x + k, y, z)$ nur als Funktion von $x + k$ und z betrachten.

Weiter können verschiedene Flächen, soweit sie sich in bedeutendem Abstand voneinander befinden können, nicht als „starr" miteinander verbunden betrachtet werden. Deshalb führen wir für jede Fläche eine eigene Koordinate $z_i^{(k)}$ ein, die somit eine Zwischenstellung zwischen den

Mikrokoordinaten und den phänomenologischen Koordinaten x, y, z[1]) einnimmt; hierbei sei die Bedingung erfüllt:

$$\sum_i \sum_k N_i^{(k)} = N; \tag{13}$$

hier sind die $N_i^{(k)}$ die „Partialbelastungen" für die einzelnen Mikroflächen.

Setzen wir voraus, daß keine hinreichend starre Verbindung zwischen den verschiedenen Flächen besteht, so müssen wir anstatt einer Gleichung analog zu (4), die die Inkompressibilität der Elektronenhüllen zum Ausdruck bringt, für jede Fläche eine unabhängige Gleichung erhalten von der Form

$$f_i^{(k)}(\zeta_{i,1}^{(k)}, \zeta_{i,2}^{(k)} \ldots \zeta_{i,n}^{(k)}) = 0. \tag{14}$$

Durch Elimination aller $\zeta_{i,j}^{(k)}$ aus (12) und (14) erhalten wir

$$z_i^{(k)} = \varphi_i(x + k). \tag{15}$$

Es ist völlig klar, daß die Größen $N_i^{(k)}$ nur von $(x + k)$ oder, was dasselbe ist, nur von $z_i^{(k)}$ abhängige Funktionen sein müssen. Daher können wir das Potential der Partialdrucke $U_i(x + k)$ einführen, welches gleich ist:

$$U_i(x + k) = \int N_i^{(k)} \, \mathrm{d}z_i^{(k)}. \tag{16}$$

In Fig. 3 ist die Funktion $\varphi_i(x + k)$ graphisch dargestellt.

Wir wollen wie früher zulassen, daß die Größe $z_i^{(k)}$ nicht nur von $(x + k)$ abhängt, sondern auch noch davon, in welche „Grube" ursprünglich ein bestimmtes Element der oberen Fläche geraten war, und folglich davon,

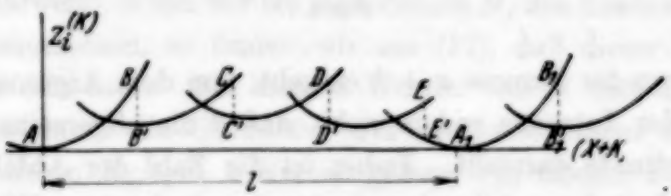


Fig. 3.

in welcher Vertiefung der Kurve $z_i^{(k)} = \varphi_i(x + k)$ sich zu Anfang der entsprechende Abbildungspunkt befand. So ist $\varphi_i(x + k)$ wieder eine vieldeutige Funktion, deren verschiedene Zweige in Fig. 3 durch die ausgezogenen Kurven dargestellt sind. Die mit der x-Achse zusammenfallende Schubrichtung kann sich in bezug auf das untere Kristallgitter sowohl durch irrationale wie auch durch ganzzahlige Indizes ausdrücken; im ersten

[1]) Die Koordinaten $z_i^{(k)}$ sind analog der Koordinate z, die in § 2 betrachtet und dort nicht so behandelt wurde, wie phänomenologische Koordinaten gewöhnlich behandelt werden.

Falle wäre die Funktion $\varphi_i(x+k)$ quasiperiodisch. Wir wollen uns indessen mit der zweiten Voraussetzung befassen, wobei wir die entsprechende Identitätsperiode durch $l = AA_1$ bezeichnen.

Hier indessen ändert sich, zum Unterschied von dem früher betrachteten Fall, bei Erreichung einer kritischen, einem labilen Zustande des Systems entsprechenden Lage (z. B. B oder C) durch den abbildenden Punkt und bei nachfolgendem Übergang auf einen anderen Zweig der Kurve $\varphi_i(x+k)$ nur die Koordinate $z_i^{(k)}$ unstetig, die Größe von x dagegen ändert sich bei der Schiebung stetig; x, die allgemeine phänomenologische Koordinate, hängt in der Tat von der Lage aller Elementarmikroflächen ab, in denen diese gleichen „Sprünge" zu verschiedenen Zeiten stattfinden.

Wenn wir in Fig. 3 den Zustand aller Mikroflächenpaare, die den gleichen Indizes i, j und allen möglichen k-Werten (von 0 bis l) entsprechen, gleichzeitig darstellen wollen, so besetzten alle diese Punkte die ganze Kurve von $x = x_0$ bis $x = x_0 + l$ dicht.

Offenbar sind alle Werte von k gleich wahrscheinlich; im entgegengesetzten Falle müßte tatsächlich die Verteilungsfunktion, da k überall

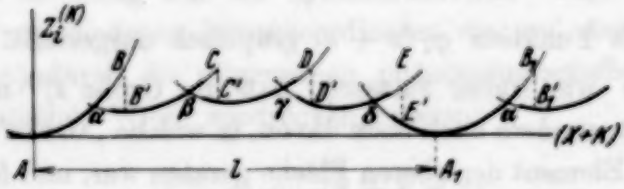


Fig. 4.

nur in der Form der Summe $x + k$ eingeht, von dem Argument $x + k$ abhängen, was der Tatsache widerspricht, daß x die allgemeine phänomenologische Koordinate darstellt. Daher ist die Zahl der Abbildungspunkte pro Längeneinheit der x-Achse konstant; sie sei gleich a. Wir nehmen an, daß sich in der ursprünglichen Gleichgewichtslage alle Abbildungspunkte auf die fett gezeichneten Kurventeile $(A\alpha B'\beta C'\gamma D' \ldots A_1)$ verteilen, während die übrigen Teile frei bleiben. Bei Beginn der Schiebung (z. B. nach rechts) beginnen alle diese Punkte sich mit gleichen Geschwindigkeiten $(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)$ nach rechts zu bewegen, wobei sie die dünn gezeichneten, stetigen, von rechts an die Punkte B, C, ..., B_1 grenzenden Kurventeile erfüllen und gleichzeitig die fettgezeichneten Teile der entsprechenden Kurven frei machen.

In Fig. 4 ist durch die fetten Kurven eine Verteilung der Abbildungspunkte dargestellt, wie sie infolge einer Verschiebung entstehen kann.

Um die Größe der Tangentialkraft F zu finden, die auf die obere Fläche wirkt, wenden wir das Prinzip der virtuellen Arbeit auf die reelle Bewegung an, die einer Verschiebung um δx entspricht:

$$F\,\delta x - \sum_i \sum_k N_i^{(k)}\,\delta z_i^{(k)} - \delta W = 0; \tag{17}$$

W ist die potentielle Energie der Attraktionskräfte, die zwischen den sich berührenden Flächen wirken, Kräfte, die wir jetzt betrachten wollen.

Wenn wir die Summe über k durch das Integral ersetzen, so erhalten wir:

$$\left\{F - \sum_i \int_0^l N_i^{(k)} \frac{\mathrm{d}\, z_i^{(k)}}{d\,(x+k)}\, a_i\, \mathrm{d}\,k\right\} \delta x - \delta W = 0; \tag{17^1}$$

oder

$$F = \sum_i a_i \int_0^l N_i^{(k)} \frac{\mathrm{d}\, z_i^{(k)}}{d\,(x+k)}\, \mathrm{d}\,k + \frac{\delta W}{\delta x}, \tag{18}$$

oder, unter Benutzung von (16):

$$F = \sum_i a_i \{[U_i(B) - U_i(B')] + [U_i(C) - U_i(C')] + \cdots\} + \frac{\delta W}{\delta x}, \tag{18^1}$$

wo z. B. $U_i\,(B)$ den Wert des Potentials U_i für die Koordinaten des Punktes B (Fig. 4) bezeichnet usw.

In der Ausgangslage $F = 0$ ist die Summe auf der rechten Seite von (18^1) gleichfalls gleich Null; folglich hat die potentielle Energie des Systems einen Extremalwert. Wenn wir bei sehr kleinen N_i den Zustand des Systems als stabil voraussetzen, so finden wir aus (17), daß dieser Extremalwert ein Minimum sein muß. Bei kleinen Werten von N und kleinen Werten von x wächst daher die Größe $\delta W/\delta x$ mit wachsendem x. Dies möge auch bei mittleren N- und x-Werten gelten. In diesem Falle wächst F, wie aus Formel (18) und Fig. 4 folgt, bei infolge der Schiebung zunehmendem x zunächst stetig; dann verlangsamt sich in dem Maße, wie die „vorderen", auf den verschiedenen Zweigen AB, $B'C$, ... der Kurven $z_i^{(k)} = \varphi_i\,(x+k)$ verteilten Abbildungspunkte ihre Grenzlagen B, C, ..., B_1 erreichen (auf verschiedenen Zweigen zu verschiedener Zeit), das Anwachsen von F, und schließlich, wenn alle Teile αB, βC, ... gefüllt sind, erreicht F einen Grenzwert, da im weiteren die Verteilung der Abbildungspunkte auf den Kurven $z_i^{(k)} = \varphi_i\,(x+k)$ stationär wird, wodurch dann auch die Größe $(\delta W/\delta x)_{\lim}$ einen stationären Wert annimmt (sie ist nicht gleich Null, da sie der virtuellen Arbeit und nicht der reellen Änderung der potentiellen Energie bei der Verschiebung δx entspricht).

Den Charakter des Verlaufs von $F(x)$ zeigt die Kurve in Fig. 5.

Hieraus folgt offensichtlich, daß die statische Reibung exakt gleich der dynamischen (bei niedrigen Geschwindigkeiten) ist. Sofern das Summierungsgesetz 2 (§ 1) für die dynamische Reibung richtig ist, muß es

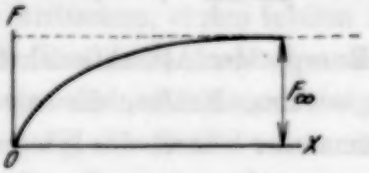


Fig. 5.

gleichzeitig auch für die statische Reibung erfüllt sein. Ferner kann infolge der völligen Regellosigkeit in der Orientierung der verschiedenen Mikroflächen keinerlei Anisotropie der Reibung bestehen.

§ 5. Das verallgemeinerte Reibungsgesetz. Beschäftigen wir uns jetzt mit der Erfüllbarkeit des ersten Reibungsgesetzes von Amonton-Coulomb. Im Falle eines Paares von Einkristallflächen mußte es früher (§ 2) (wenn man die Attraktionskräfte vernachlässigte) unbedingt erfüllt sein. Jetzt indessen tritt eine Komplikation noch dadurch ein, daß sich die Verteilung der gesamten Belastung auf die einzelnen Mikroflächen mit Änderung dieser Belastung gleichfalls ändern kann, d. h. die Größen

$$\frac{N_i^{(k)}}{N} \tag{19}$$

sind jetzt Funktionen der Größe N.

Unter Berücksichtigung der elastischen Bindung zwischen den verschiedenen Mikroflächen wird man natürlich annehmen, daß unter den sich nur durch die Größe der „Phasendifferenz" k unterscheidenden Flächen einen größeren Teil der Belastung solche Flächenpaare tragen werden, für deren „Phasendifferenz" im gegebenen Augenblick $z_i^{(k)}$ groß ist, da hierbei ein „Mikrozahn" der einen Fläche auf einen „Mikrozahn" der anderen Fläche drückt; folglich nehmen die Funktionen $N_i^{(k)}(z_i^{(k)})$ mit wachsendem Argument zu.

Die elastischen Kräfte, die eine solche Ungleichmäßigkeit bewirken, hängen von der Differenz der Größen $z_i^{(k)}$ für die verschiedenen Flächen, und nicht von der Größe der Belastung N[1]) ab; deshalb kann man jede Teilbelastung $N_i^{(k)}$ in Form einer Summe von zwei Gliedern darstellen:

$$N_i^{(k)} = N n_i^{(k)} + \nu_i^{(k)};$$

[1]) Wenn N genügend groß ist. Übrigens läßt sich keine Theorie, die sich auf die „Inkompressibilität" der Elektronenhüllen stützt, auf den Fall zu kleiner N-Werte anwenden.

das erste, N proportionale Glied entspricht einer Verteilung der Teilbelastungen, die bei völligem Fehlen einer elastischen Bindung zwischen den benachbarten Mikroflächen bestehen würde und von der Größe von N unabhängig wäre; das zweite Glied, das die von den elastischen Kräften herrührende Umordnung der Belastungen ausdrückt, hängt nicht von N ab. Dementsprechend kann die Summe auf der rechten Seite von (18) ebenfalls als zweigliedrige Summe von der Form $AN + B$ dargestellt werden.

Da hierbei die unter dem Einfluß der elastischen Kräfte stattfindende Umordnung der Teilbelastungen die Elemente des Integrals in (18) verstärkt, die größeren Werten von $z_i^{(k)}$ und folglich auch von $\frac{\mathrm{d}\, z_i^{(k)}}{\mathrm{d}\,(x+k)}$ entsprechen, so nimmt bei dieser Umordnung F_s zu; daher ist B immer positiv.

Da $(\delta W/\delta x)_{\mathrm{lim}}$ nicht von N abhängt [die Molekülkonfiguration ist nach Voraussetzung eine Funktion der Koordinaten x und $z_i^{(k)}$, siehe Gleichung (12), und die Verteilung der Punkte mit den Koordinaten x, $z_i^{(k)}$ wird für den Grenzwert $F = F_s$ der Reibungskraft stationär], so folgt schließlich aus (18) folgendes Reibungsgesetz:

$$F_s = F_d = \mu\,(N + N_0), \tag{20}$$

wo μ und N_0 Konstanten analog zu Formel (11) sind.

Das Summierungsgesetz, angewandt auf die Größe F_s, führt hierbei, wie unschwer zu sehen, zu dem Schluß, daß μ nicht von der Größe der ganzen Berührungsfläche für homogene Flächen abhängt, und daß N_0 proportional dieser Fläche ist. Um diese Abhängigkeit deutlicher zu machen, kann man Formel (20) in folgender Form schreiben:

$$F_s = F_d = \mu\,(N + Sp_0) = \mu S\,(p + p_0), \tag{20^1}$$

wo S die Kontaktfläche, p der spezifische Druck und p_0 eine nur vom Material der sich berührenden Flächen abhängige Konstante ist. Bei Anwendung der Formel (20) oder (20^1) auf experimentelle Daten muß man indessen beachten, daß N_0 proportional der wahren Kontaktfläche S ist und nicht der scheinbaren s, die größer sein kann[1]); die Größe von S ihrerseits kann bei zunehmender Belastung größer werden, so daß das Experiment einen N_0-Wert liefern kann, der kleiner ist als der wahre (oder sogar Null). Jedenfalls erhält die experimentell[2]) beobachtete Zunahme des „scheinbaren"

[1]) K. Terzaghi, Erdbaumechanik. Wien 1925. S. 50—52. — [2]) W. Hardy u. L. Bircumshaw, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 2, 1925.

Reibungskoeffizienten μ_s, der als Quotient F_s/N bestimmt wird, bei kleinen N-Werten eine theoretische Erklärung[1]).

Zum Schluß sei bemerkt, daß man die Ergebnisse der dargelegten Theorie auch auf die Reibung amorpher Körper ausdehnen kann, soweit sich ihre Oberfläche als Grenzfall vielkristalliger, aus sehr kleinen Mikroflächen gebildeter Oberflächen betrachten läßt.

Ergebnisse.

Nach der hier entwickelten Theorie hängt die äußere Reibung vorwiegend von Abstoßungskräften ab, die zwischen den Molekülen der einander berührenden Flächen herrschen und sehr schnell bei deren Annäherung zunehmen. Die Theorie führt zu folgenden Resultaten:

I. Bei Gleitung gleich orientierter Einkristallflächen gilt:

1. Statische und dynamische Reibung sind proportional der Belastung.

2. Die statische Reibung ist größer als die dynamische und gehorcht nicht dem Gesetz von der Addierbarkeit der Reibungskräfte.

3. Die dynamische Reibung ist bei nicht zu großen Geschwindigkeiten unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit.

4. Die Reibungskräfte sind unabhängig von der Temperatur.

5. Die dynamische Reibung (in geringerem Grade auch die statische) zeigt Anisotropieerscheinungen.

6. Berücksichtigung der Attraktionskräfte führt zu folgender Modifikation des Amonton-Coulombschen Gesetzes

$$F = \mu (N + N_0) = \mu (N + S p_0) = \mu S (p + p_0). \qquad \text{(I)}$$

7. Die hier angeführten Resultate, insbesondere Formel (I), sind in gewisser Weise auf die Gleiterscheinungen anwendbar, die die plastischen Deformationen von Einkristallen begleiten.

II. Bei Gleitung vielkristalliger und amorpher Flächen gilt:

1. Formel (I) behält ihre Anwendbarkeit.

2. Die statische Reibung ist exakt gleich der dynamischen und gehorcht auch dem Gesetz von der Addierbarkeit der Reibungskräfte.

---

[1]) Es ist leicht zu sehen, daß B und folglich auch N dann kleiner sind, wenn die Kurven $Z_i^{(k)} = \varphi_i (x + k)$ flacher sind, weil namentlich die Unebenheiten dieser Kurve die Umordnung der Teilbelastungen hervorrufen. Einer flacheren Form dieser Kurven entspricht aber ein kleinerer Reibungskoeffizient. Und in der Tat ist bei Vorhandensein eines Schmiermittels, wo μ klein ist, das Gesetz (1) von Amonton besonders gut erfüllt, wie das W. Hardy gezeigt hat (W. Hardy u. L. Bircumshaw, l. c.).

3. Die Reibung ist von der Temperatur und von der Geschwindigkeit der Bewegung unabhängig.

4. Anisotropieerscheinungen der Reibung sind nicht vorhanden.

Zusammenfassung. Die hier dargestellte Theorie stützt sich auf die Vorstellung, daß angesichts des steilen Anwachsens der Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen der Kontaktflächen diese Kräfte starren Verbindungen äquivalent sind. Der Grenzwert der Reibungskraft entspricht der Erreichung einer bei der Verschiebung der Flächen gegeneinander labilen Molekülkonfiguration mit nachfolgendem Übergang in eine stabilere Lage. Diese Grenzkonfiguration ändert sich nicht bei Änderung der Belastung. Die Theorie erklärt alle Grundgesetze der Reibung und führt darüber hinaus zu einer Verallgemeinerung des Coulombschen Gesetzes in der Form

$$F = \mu\,(N + N_0), \tag{1}$$

wo F die Reibungskraft, μ den Reibungskoeffizient, N die Belastung und N_0 eine von den Eigenschaften der Flächen und deren wahrer „Kontakt"-Fläche abhängige Konstante bedeuten. Die Theorie führt als eine statische natürlich zur Unabhängigkeit der Reibungskräfte von der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur. Formel (1) ist auch auf die innere Gleitung in Einkristallen anwendbar.

Lösung von Gittern.

Von **K. Strehl** in Hof.

(Eingegangen am 7. März 1934.)

Die Arbeit von Stade[1]) ließ mich fragen: Wie werden konsonante Gitter *nahe unter* (6 statt 2π) der Trennungsgrenze von Abbe abgebildet?

Durch Zensur von gesch. Seite halte ich mich für doppelt gedeckt: Strichzahl und Breite haben mehr Einfluß, als man dachte.

In der Wellenoptik herrschen reine Zahlen; wenn λ = Wellenlänge und A = Apertur vom Objektiv, dann wird der lineare Gitterabstand d theoretisch zu $2\pi \cdot d \cdot A/\lambda$; im Grenzfall $= 2\pi$, d. h. für Steillicht $d = \lambda/A$.

Sei $x + y$ = Lückenbreite + Leistenbreite = Gitterabstand; für Gitter von 16 Spalten ergibt sich hälftig:

$0 + 2\pi$		$0 + 2\pi$		$3 + 3$		$3 + 3$	
Lücken	Leisten	Lücken	Leisten	Lücken	Leisten	Lücken	Leisten
			0				
10		10		44		27	
	0		0		13.		24
10		10		37		25.	
	0		0		17		26
10		10		32.		23.	
	0		0		19.		27
10		10		29.		22.	
	0		0		22.		27.
rückwärts		rückwärts		rückwärts		rückwärts	

(Ein Punkt bedeutet Erhöhung um etwa $^1/_2$%).

Wenn nicht alles trügt (das Ablesen ist sehr empfindlich), dann schließe ich aus den Reihenwerten für $0 + 6$ sowie $3 + 3$:

Konsonante Gitter werden nahe unter der Trennungsgrenze bei Steillicht am Rand deutlich, inmitten (schon von 14 Strichen ab) kaum bzw. falsch gelöst — bei Schieflicht (hier π statt 2π bzw. 3 statt 6) tritt (schon von 3 Strichen ab) Störung (heller Randsaum usw.) auf. Praktisch läßt sich an der Grenze nicht mehr sagen: echt oder falsch.

Sicher ist für alle Fälle: Wirkliche Gitter werden anders „gelöst" als erdachte (unendlich viele und schmale Striche).

Auch sonst gibt es Seltsames: Ein Kreisring von den Radien 6 bzw. 4 erscheint zwar ausgefüllt, aber doppelt (Grenzkreis vom Radius 2). Wer denkt hier nicht an die „Marsinseln"?

Hiermit hat die Kritik das Wort.

Herrn Dipl.-Ing. Stade für Rat und Tat herzlichen Dank!

[1]) G. Stade u. H. Wetzlich, ZS. f. Phys. **86**, 373, 1933.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Messung der Dielektrizitätskonstanten chemisch definierter Körper.

Von **F. Keller** und **W. R. Lehmann** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Es wird versucht, die Dielektrizitätskonstante einer möglichst großen Anzahl chemisch definierter anorganischer Substanzen mit Hilfe der Mischmethode und der Methode der gepreßten Pulver zu messen. Nur einige wenige bisher noch nicht untersuchte Substanzen sind für die Messung geeignet. Die meisten sind leitfähig oder sie lassen sich nicht in den für die Messung der Dielektrizitätskonstanten nötigen Zustand bringen. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen molekularer Dielektrizitätskonstante und dem periodischen System der Elemente reichen die bisher bekannten Werte der Dielektrizitätskonstanten nicht aus und zum Teil sind sie sehr unzuverlässig. Mit den Arbeiten von A. Güntherschulze und F. Keller[1]), P. Schupp[2]) und Gert Steulmann[3]) begann eine systematische Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten definierter Salze, Oxyde und Sulfide. Die vorliegende Arbeit ist als Abschluß dieser Untersuchungen zu werten.

Die Angabe der Dielektrizitätskonstante einer Substanz ohne Angabe der Vorbehandlung ist mit Vorsicht aufzunehmen. Ein deutliches Beispiel hierfür ist Al_2O_3. Mit der Mischmethode gemessen ergibt sich für Al_2O_3, das vor der Messung 3 Stunden lang im Bunsenbrenner geglüht wurde, die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 12{,}6$, während beim langen Glühen auf annähernd Weißglut der Wert von $\varepsilon = 7{,}7$ gemessen wird[1]). Eine Änderung der Dielektrizitätskonstante durch starkes Glühen zeigt auch $CaWO_4$.

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstante von $CaWO_4$.

Vorbehandlung	
Lufttrocken	12,9
3 Stunden auf 200° C erhitzt	12,6
3 Stunden auf 200° C und 3 Stunden auf 395° C erhitzt	12,1
3 Stunden auf 200° C und 3 Stunden auf 615° C erhitzt	12,8
3 Stunden auf 200° C und 3 Stunden auf 800° C erhitzt	12,1
3 Stunden auf 200° C und 24 Stunden auf 1040° C erhitzt	15,3

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 78, 1932. — [2]) P. Schupp, ebenda **75**, 84, 1932. — [3]) Gert Steulmann, ebenda **77**, 114, 1932.

Mit steigender Temperatur und zunehmender Dauer der Erhitzung nimmt in diesem Falle die Dielektrizitätskonstante zu. In geringem Maße zeigt Kochsalz ein ähnliches Verhalten. Hier steigt die Dielektrizitätskonstante von 5,6 bis 6,29 bei einer Änderung der Glühtemperatur von 200 bis 800°. Bei ZnO scheint die Sauerstoffbeladung eine Rolle zu spielen. ZnO, das 5 Stunden lang auf 300° C erhitzt war, ließ sich einwandfrei messen, während bei stärkerem Erhitzen Leitfähigkeit auftrat und die Messung unmöglich wurde. Die Vorbehandlung der im folgenden untersuchten Salze ist deshalb in jedem Falle genau angegeben.

Fig. 1.

Zunächst sollte mit der Mischmethode die Dielektrizitätskonstante möglichst vieler noch nicht untersuchter Salze gemessen werden. Als Meßkondensator wurde das bereits früher[1]) beschriebene Gefäß mit der aus Fig. 1 ersichtlichen Verbesserung benutzt. Durch Anbringung des Glasstöpsels *G* kann das Mischungsverhältnis der Eichflüssigkeiten verändert werden, ohne daß der die Kondensatorbelegungen tragende Glasschliff auseinandergenommen werden muß. Dadurch wird erreicht, daß der Kapazitätsluftwert auch bei größerer Exzentrizität des Schliffes für eine Dielektrizitätskonstantenbestimmung konstant bleibt. Den von Schupp konstruierten Siebplattenkondensator benutzten wir nicht, da bei seiner Verwendung eine Korrektur der Messungen bis zu 30% nötig ist, die durch die gegenseitige Abstützung der Belegungen durch Glimmer oder Bernstein bedingt ist. Diese Korrektur fällt hier ganz weg. Der „Schliffkondensator" bewährt sich für die Mischmethode sehr gut. Die Kapazitätsmeßanordnung ist in den oben angeführten Arbeiten genau beschrieben. Es wurde versucht, die Arbeit von Steulmann zu vervollständigen, und zwar sollte zunächst noch eine Anzahl Kaliumsalze untersucht werden. Dabei stellte sich bald heraus, daß außer K_2S und K_3AsO_3 kein weiteres Kaliumsalz zur Messung geeignet war.

Von der großen Anzahl der noch nicht untersuchten Chloride ließen sich ebenfalls nur verhältnismäßig wenige messen, da in den meisten Fällen die Mischmethode versagte. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **75**, 78, 1932.

Tabelle 2.

Substanz	ε	Vorbehandlung
$SrCl_2$	6,05	5 Stunden bei 170° C
TlCl	26,5	8 Tage über P_2O_5 im Exsikkator
PbCl	33,5	14 Tage über P_2O_5 im Exsikkator
K_2S	6,85	3 Tage über P_2O_5 im Exsikkator
K_3AsO_3	5,6	3 Stunden bei 110° C
	5,75	20 Tage über P_2O_5 im Exsikkator

Carbonate, Nitrate und Sulfate wurden nicht näher untersucht, da die ohne größere Schwierigkeiten meßbaren Salze dieser Säure bereits gemessen sind, fast alle anderen aber aus folgenden Gründen für die Mischmethode ungeeignet sind, ebenso wie die Chloride und Kaliumsalze.

Die wichtigste Forderung bei Benutzung der Mischmethode ist absolute Trockenheit sowohl der Eichflüssigkeiten als auch der zu untersuchenden Materialien, da geringe Spuren von Feuchtigkeit Leitfähigkeit zur Folge haben. Die Eichflüssigkeiten lassen sich mit P_2O_5 und zweimaliger Destillation gut trocknen. Bei den Salzen ist dies oft schwierig und gerade die von uns untersuchten Substanzen waren sehr schwer zu trocknen. Die meisten sind hygroskopisch und geben das Wasser erst bei Temperaturen ab, bei denen sich das Salz schon zersetzt. In vielen Fällen mußte die Trocknung im Vakuumofen erfolgen und die Salze unter Vakuum oder in ganz trockener Luft in den Kondensator gebracht werden. Fast alle Salze, die wir auf umständliche Weise getrocknet hatten, zeigten dann im trockenen Zustand Leitfähigkeit, andere sind schlecht definiert und schließlich ist ein Teil in den Eichflüssigkeiten löslich. Der weitaus größte Teil der noch nicht untersuchten Salze ist kristallwasserhaltig und zugleich hygroskopisch. Von diesen Salzen eignet sich kaum eins zur Messung der Dielektrizitätskonstante. Besondere Sorgfalt wurde hier auf die Messung der Natriumphosphate und Natriumarseniate verwendet. Steulmann[1]) fand nämlich, daß das primäre Kaliumphosphat den ungewöhnlich hohen Wert von $\varepsilon = 31$ besitzt und vermutete daher in diesem Salz Dipole. An den Natriumphosphaten und Natriumarseniaten sollte diese Erscheinung nachgeprüft werden. Es gelang jedoch nicht, diese Natriumsalze in einen definierten Zustand zu bekommen. Wenn man nämlich diese Salze von hygroskopischem Wasser befreien will, so ist nicht zu umgehen, daß auch Kristallwasser mit fortgeht. Andererseits ist es bei diesen Materialien sehr schwierig festzustellen, ob das gesamte Kristallwasser ausgetrieben ist.

[1]) G. Steulmann, ZS. f. Phys. **77**, 114, 1932.

Durch Wägung ist es nicht möglich, da die spezifischen Gewichte der kristallwasserfreien Salze nicht bekannt sind. Es bliebe nur der eine Weg der quantitativen Analyse auf Phosphorsäure. Ein großer Teil der kristallwasserhaltigen Salze läßt sich überhaupt nicht wasserfrei bekommen, da sie sich beim Erhitzen zersetzen.

Tabelle 3.

Substanz	ε	Art der Vorbehandlung
NaH_2PO_4	6,44	Lufttrocken
	6,77	3 Stunden bei 110° C
Na_2HPO_4	nicht meßbare Leitfähigkeit	Lufttrocken
	18,0	2 Tage über $CaCl_2$ im Exsikkator
	14,1	14 Tage über $CaCl_2$ im Exsikkator
	11,6	1 Tag über P_2O_5 im Exsikkator
	10,2	20 Tage über P_2O_5 im Exsikkator
	8,5	3 Stunden bei 110° C
Na_3PO_4	12,4	Lufttrocken
	10,5	1 Tag über P_2O_5
	9,5	20 Tage über P_2O_5
	7,3	3 Stunden bei 110° C
NaH_2AsO_4	5,2	Lufttrocken
	5,25	1 Tag über P_2O_5
	20,7	20 Tage über P_2O_5
	20,2	3 Stunden bei 110° C
Na_2AsO_3	6,35	Lufttrocken
	6,1	3 Stunden bei 110° C

Die Tabelle 2 zeigt, wie sehr die Dielektrizitätskonstante der Natriumphosphate und Natriumarseniate von der Trocknung abhängt. Dabei steigt in einem Falle die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Trocknung, in den anderen Fällen nimmt sie mit zunehmender Trocknung ab.

Die im vorhergehenden beschriebenen experimentellen Schwierigkeiten veranlaßten uns, die Mischmethode ganz zu verlassen und die Preßplattenmethode für unsere Zwecke zu entwickeln.

Preßplattenmethode. Der Nachteil der Preßplattenmethode ist der, daß über die Korngröße des gepreßten Pulvers Annahmen gemacht werden müssen oder mit Hilfe der Wiener-Stöckerschen Umrechnungsformel gearbeitet werden muß. Wir versuchten, durch genügend hohen Preßdruck mit der Dichte des Preßlings möglichst nahe an die Dichte der gepreßten Substanz heranzukommen.

Zur Herstellung der Preßplatten wurden die zu untersuchenden Materialien getrocknet, fein pulverisiert und in der in Fig. 2 abgebildeten Preßform mit 5000 bis 10000 Atm. mit einer hydraulischen Presse gepreßt.

Die Preßlinge haben einen Durchmesser von 25 mm und wurden auf Dicken von 1,5 bis 5 mm geschliffen. Die Belegungen wurden teilweise durch Kathodenzerstäubung, teilweise durch Verdampfung von Kupfer auf die Preßlinge gebracht. Die eine Belegung hatte einen Durchmesser von 25 mm, die andere konzentrisch angeordnete einen Durchmesser von 15 mm. Bei Preßlingen, deren Oberfläche sich nicht polieren ließ, die rauh blieben oder schmierten, haften die aufgestäubten Belegungen nicht. In diesem Falle wurde Aluminiumfolie, die auf weiche Gummipolster aufgeklebt war, auf die Preßlinge aufgedrückt. Die Form der so erhaltenen Plattenkondensatoren ist zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante schlecht geeignet, da infolge des großen Belegungsabstandes bei der kleinen Belegungsfläche die Randkorrektur nicht vernachlässigt werden kann. Der Durchmesser der Preßplatten ließ sich nicht vergrößern, da die Preßform keine größere Belastung zuließ, der Preßdruck aber möglichst hoch sein mußte. Schließlich erlaubte es die mechanische Festigkeit nicht, die Preßlinge dünner als 1,5 bis 2 mm zu schleifen. Wir benutzten deshalb die Plattenkondensatoren in der uns gegebenen Form und bestimmten die Randkorrektur experimentell. Die näheren Angaben hierüber sind aus einer früheren Veröffentlichung[1]) ersichtlich. In der folgenden Tabelle sind die mit der Preßplattenmethode erhaltenen Werte zusammengestellt.

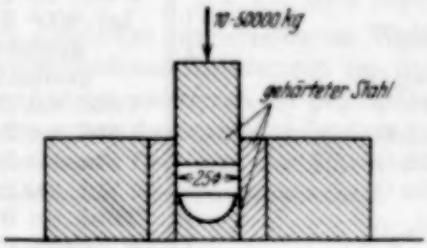


Fig. 2.

Einige mit der Mischmethode gemessene Substanzen wurden mit der Preßplattenmethode nachgeprüft und ergaben durchweg zu kleine Werte, so daß also alle Werte der Tabelle 3 zu niedrig sind. Der Preßdruck von 10000 Atm. ist also nicht hoch genug. Wir wollten durch Extrapolation von niedrigeren Drucken auf den Druck ∞ den wahren Wert von ε ermitteln, erhielten aber Platten nur von PbO bei verschiedenen Drucken. Mit dem Verhältnis der Dichte des Preßlings zur Dichte der gepreßten Substanz den Wert von ε zu berechnen, führt ebenfalls nicht zum Ziel. Die Dielektrizitätskonstante ändert sich nämlich bei Änderung des Preßdrucks nicht im gleichen Verhältnis wie die Dichte der Preßlinge. Eine große Anzahl von Substanzen ließ sich nicht zu Platten pressen, andere nur bei zu geringem Preßdruck. Schließlich war ein großer Teil der Preßlinge leitfähig. Die hygroskopischen und kristallwasserhaltigen Substanzen sind

[1]) F. Keller u. W. R. Lehmann, ZS. f. Phys. **85**, 253, 1933.

Tabelle 4.

Substanz	Vorbehandlung	Preßdruck Atm.	ε Plattenmethode	ε Mischmethode
HgO (gelb) . . .	1 Std. bei 160° C	10 000	7,40	
HgO (rot)	1 Std. bei 160° C	10 000	8,30	
MgO	bei 800° 2 Std. geglüht	5 000	3,77	
MgO	gesintert	10 000	4,65	8,2
PbO	1 Std. bei 200° C	4 000	15,36	25,9
PbO	1 Std. bei 200° C	6 000	17,31	25,9
PbO	1 Std. bei 200° C	10 000	19,76	25,9
SnO	2 Std. bei 500° C	10 000	9,72	
Ta_2O_5	2 Std. bei 800° C im Sauerstoffstrom	10 000	11,97	11,6
U_3O_8	1 Std. bei 200° C	10 000	41,77	
ZrO_2	2 Std. bei 800° C	10 000	6,29	12,3
KCl	3 Std. bei 500° C	10 000	3,97	4,51
$PbCl_2$	3 Std. bei 200° C	6 000	25,06	33,5
KH_2PO_4	Lufttrocken	10 000	17,93	31
Na_2PO_4		10 000	4,94	
Na_2HPO_4		10 000	2,94	
KH_2AsO_4		10 000	22,66	31
NaH_2AsO_4 . . .		10 000	4,05	
TiO_2*)			7,65	
WO_3*) . . . . . (gemessen bei — 180° C)			34,6	

*) TiO_2- und WO_3-Platten wurden uns in freundlicher Weise von Herrn W. Meyer von der Fa. Osram-Fabrik zur Verfügung gestellt.

für die Preßplattenmethode aus den gleichen Gründen wie für die Mischmethode unbrauchbar.

Da es uns infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten weder mit der Mischmethode, noch mit der Plattenmethode gelang, so viele Substanzen zu untersuchen, als zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Dielektrizitätskonstante und dem periodischen System der Elemente nötig sind, wurde die Arbeit abgebrochen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze sind wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet, ebenso danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der für die Versuche nötigen Apparate.

Die Sekundärstrahlung harter γ-Strahlen.

Von **W. Bothe** und **W. Horn** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1934.)

Mit einem Geiger-Müller-Zählrohr werden auf möglichst unmittelbarem Wege Relativwerte für die sekundäre γ-Intensität verschiedener Substanzen bei den Winkeln 114 und 90° gemessen. Ferner werden Absorptionskurven der Sekundärstrahlung aufgenommen. Es zeigt sich, daß die schon bekannte nicht-Comptonsche Sekundärstrahlung stark anisotrop und zum Teil von der Härte der Primärstrahlung ist. Die Deutungsmöglichkeiten werden besprochen.

1. Ziel der Untersuchung.

Beim Durchgang harter γ-Strahlen durch Materie wurden zweierlei Anomalien beobachtet:

a) Anomale Schwächung. Der Schwächungskoeffizient pro Atomelektron nimmt bei höheren Ordnungszahlen des absorbierenden Elementes rasch zu[1]). Mindestens ein wesentlicher Teil dieser Erscheinung beruht auf zwei Prozessen, welche neben dem Compton-Effekt als Schwächungsursache auftreten, nämlich dem Photoeffekt, der nach Sauter[2]) stärker ist, als man nach Extrapolation aus dem langwelligen Gebiet erwarten sollte, und den „Materialisationsprozessen", bei welchen ein γ-Quant in Kernnähe in ein Paar positiver und negativer Elektronen umgewandelt wird[3]).

b) Anomale Sekundärstrahlung. Die Absorptionskurve der von dem Streukörper ausgehenden Strahlen zeigt, daß neben der Comptonschen Streustrahlung noch härtere Strahlungen auftreten, über deren Eigenschaften und Entstehung indessen die Ansichten noch erheblich auseinandergehen. Meitner und Mitarbeiter[4]) finden beim Streuwinkel 90° eine Sekundärstrahlung von der Härte der Primärstrahlung und deuten diese unter der Annahme Thomsonscher Richtungsverteilung als kohärente Streustrahlung an Kernbestandteilen. Gray und Tarrant[5]) dagegen,

---

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Naturwissensch. **18**, 534, 1930; Phys. ZS. **31**, 947, 1930; ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931; C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930; Phys. Rev. **36**, 1519, 1930; G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930; **135**, 223, 1932; I. C. Jacobsen, Naturwissensch. **18**, 951, 1930; ZS. f. Phys. **70**, 145, 1931. — [2]) F. Sauter, Ann. d. Phys. **9**, 217; **11**, 454, 1931. — [3]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Nature **131**, 473, 1933; L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 286, 1933; I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium **4**, 494, 1933; C. D. Andersen u. S. H. Neddermeyer, Phys. Rev. **43**, 1034, 1933. — [4]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Naturwissensch. **19**, 775, 1931; ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932; L. Meitner u. H. Kösters, ZS. f. Phys. **84**, 137, 1933. — [5]) L. H. Gray u. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

welche bei den größeren Streuwinkeln 125 und 145° arbeiteten, fanden zwei Komponenten, welche unabhängig von der Primärstrahlung, vom Streuwinkel und von der Streusubstanz die Energien $0{,}5 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^6$ e-Volt haben sollen; sie deuteten diese Strahlungen als Kernfluoreszenzstrahlungen. Nach Entdeckung des positiven Elektrons (Positrons) konnten Blackett und Occhialini[1]) eine andere interessante Deutung für diese Strahlungen vorschlagen: ein durch die Primärstrahlung erzeugtes Positron und ein negatives Atomelektron sollen sich gegenseitig vernichten unter Umwandlung ihrer Massenenergie in Strahlung. Hierbei bestehen zwei Möglichkeiten, den Erhaltungssätzen zu genügen: entweder tritt beim Elementarprozeß nur ein γ-Quant auf, dann muß der zum Elektron gehörige Kern Impuls aufnehmen; oder es entstehen ohne Mitwirkung eines Kernes zwei γ-Quanten. Tritt die Vernichtung erst ein, nachdem die Geschwindigkeit des Positrons praktisch auf Null abgebremst ist[2]), so beträgt die γ-Energie im ersten Falle 10^6, im zweiten Falle, der nach Fermi und Uhlenbeck[3]) theoretisch der weitaus häufigere sein soll, $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Eine Strahlung von rund $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt fand auch Heiting[4]) bei dem Streuwinkel 130°; er deutete sie ebenfalls durch die erwähnten Vernichtungsprozesse. Ziemlich verwickelt sind die Ergebnisse, die Stahel und Ketelaar[5]) mit der verhältnismäßig weichen und sehr inhomogenen Strahlung des Radiums gewannen.

Nach den bisher vorgeschlagenen Deutungen sollte keine stark ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der nicht-Comptonschen Sekundärstrahlung auftreten, was für das Folgende von besonderem Interesse ist.

Keine der erwähnten Arbeiten gibt *unmittelbaren* Aufschluß über die Intensität der anomalen Sekundärstrahlung. Darum war das erste Ziel der vorliegenden Untersuchung, für verschiedene Strahler die Sekundärintensität pro Elektron des Strahlers möglichst unmittelbar und unter Vermeidung von Korrektionsrechnungen zu verfolgen, wobei zunächst größeres Gewicht auf die bisher kaum untersuchten Leichtelemente gelegt wurde. Diese unter dem Streuwinkel 114° durchgeführten Messungen hatten ein so unerwartetes Ergebnis, daß zur Deutung auch einige sekundäre Absorptionskurven herangezogen werden mußten. Schließlich wurden einige Intensitäts- und Absorptionsmessungen noch beim Streuwinkel 90° ausgeführt, um den Anschluß an die Arbeiten von Meitner und Mitarbeitern zu gewinnen.

---

[1]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933. — [2]) I. R. Oppenheimer u. M. S. Plesset, Phys. Rev. **44**, 53, 1933. — [3]) E. Fermi u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **44**, 510, 1933. — [4]) Th. Heiting, ZS. f. Phys. **87**, 127, 1933. — [5]) E. Stahel u. H. Ketelaar, Journ. de phys. et le Radium **4**, 460, 1933.

2. *Allgemeine Versuchsanordnung.*

Um alle unsicheren Korrektionsrechnungen zu vermeiden, sollte mit möglichst dünnen Sekundärstrahlern gearbeitet werden. Daher mußte, um ausreichende Intensität zu erhalten, mit weiten Strahlenbündeln gearbeitet, also auf ganz saubere Definition der geometrischen Bedingungen verzichtet werden. Dies war um so eher möglich, als es in der Hauptsache auf Vergleichsmessungen ankam. Als Strahlenquelle P (Fig. 1) dienten meist Altmesothorpräparate von insgesamt 23 mg Ra-Äqu. Für kurze Zeit stand uns außerdem ein Radiothorpräparat von 11 mg Ra-Äqu. zur Verfügung, welches den MsTh-Präparaten beigefügt wurde. Anschlußmessungen ergaben, daß hierdurch außer der Intensitätsvergrößerung keine Änderung der Resultate, etwa wegen anderer Strahlenzusammensetzung eintrat. Die Strahlenquelle befand sich in einem Bleikanal von 8 cm Breite und 10 cm Höhe, die Kanalwände waren seitlich 15 cm, oben und unten 10 cm stark. Ein Bleifilter F von 4 cm Stärke diente zur Aussonderung der harten ThC″-Strahlung von 4,7 X-E. ($2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt). Diese wurde zwar etwas verunreinigt durch weichere Streustrahlung von den Kanalwänden, aber durch Aufstellung des Sekundärstrahlers außerhalb des geometrischen Primärbündels konnte festgestellt werden, daß höchstens einige Prozente der vom Sekundärstrahler ausgehenden Strahlung auf die Wirkung dieser Wandstrahlung entfielen. Die Sekundärstrahler S waren 19 cm breit und 17 cm hoch. Die Sekundärstrahlung wurde mit einem Geiger-Müllerschen Zählrohr Z von 3 cm Durchmesser und 7 cm Länge gemessen; die Zählerwandung bestand aus 0,8 mm Zink + 2 mm Kupfer zur Absorption der vom Strahler ausgehenden Sekundärelektronen. Das Zählrohr befand sich in einem besonderen Panzer, vor dessen Öffnung die Sekundärabsorber A gestellt wurden.

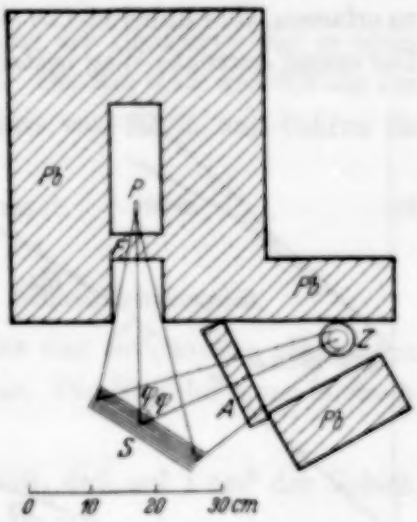


Fig. 1. Grundriß der Versuchsanordnung für 114°.

Die Ausschläge des Zählrohres wurden über einen dreistufigen Verstärker auf ein mechanisches Addierwerk übertragen. Mittels geeichter Radiumpräparate überzeugten wir uns, daß bis zu einer Ausschlagszahl von 100 pro Minute, die bei den Messungen nie überschritten wurde, die vom

Addierwerk angezeigte Ausschlagszahl exakt proportional der γ-Intensität war. Die spontanen Ausschläge betrugen 8 pro Minute.

3. *Die Dickenabhängigkeit der Sekundärintensität.*

Eine Hauptschwierigkeit exakter Intensitätsmessungen an der Sekundärstrahlung liegt in der endlichen Dicke der Strahler. Die im Innern des Strahlers entstehende Sekundärstrahlung unterliegt vor ihrem Austritt noch Einflüssen der Absorption und Zerstreuung, welche die gemessene Intensität fälschen. Man hat wiederholt versucht, diese Einflüsse rechnerisch zu erfassen, aber dabei viel zu einfache Voraussetzungen gemacht (vgl. Ziff. 6). Der einzig korrekte Weg besteht darin, die Strahler so dünn zu wählen, daß diese Einflüsse zu vernachlässigen sind (Kriterium: Proportionalität der Intensität mit der Schichtdicke), oder, falls dies aus Intensitätsgründen nicht ganz möglich ist, an Hand der besonders gemessenen Dickenabhängigkeit der Streuintensität zu korrigieren.

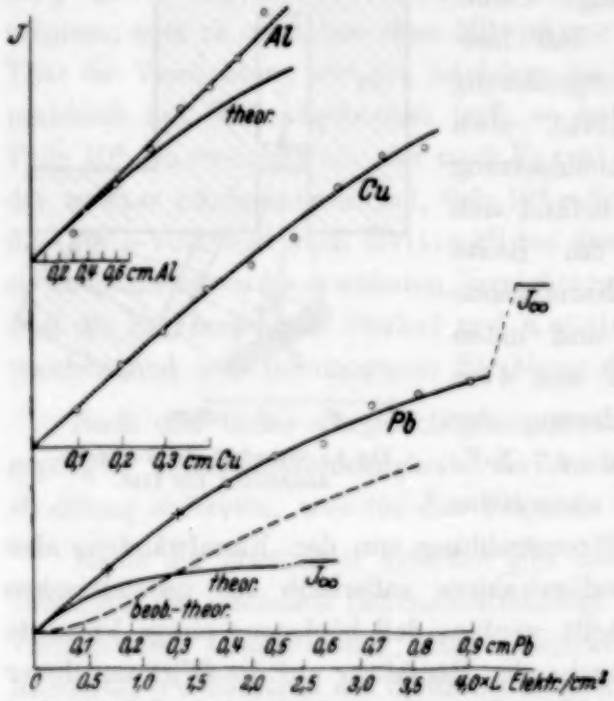


Fig. 2. Dickenabhängigkeit der Sekundärintensität.

Die experimentell bestimmte Dickenabhängigkeit der Sekundärintensität von Aluminium, Kupfer und Blei wird durch die „Anstiegskurven" der Fig. 2 wiedergegeben[1]); die gemeinsame Abszisse ist die durch die Loschmidt-Zahl dividierte Zahl der Elektronen auf dem Quadratzentimeter der Sekundärschicht; die Ordinaten (= Intensitäten) der drei Kurven sind nicht vergleichbar. Das Umbiegen der Kurven, welches auf der Selbstabsorption im Strahler beruht, erfolgt um so früher, je hochatomiger der Strahler, was ja leicht verständlich ist. Die Kurve hat Sättigungscharakter, ihre theoretische Form ist, wie leicht zu berechnen, bei homogener Primär- und Sekundärstrahlung

$$J_d = J_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu_p + \mu_s}{\cos\varphi} d}\right), \qquad (1)$$

[1]) Entsprechende Kurven für primäre Ra-Strahlung haben Stahel und Ketelaar (a. a. O.) aufgenommen und ähnlich wie hier benutzt.

wenn J_d die bei der Schichtdicke d gemessene Sekundärintensität ist, ferner μ_p und μ_s die Schwächungskoeffizienten der Primär- bzw. Sekundärstrahlung im Strahler selbst und φ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärrichtung einerseits und der Schichtnormale andererseits (Fig. 1; die beiden Winkel können zur Vereinfachung als gleich angesehen werden). In Fig. 2 ist die Bleikurve oberhalb $d = 0{,}3$ cm nach einer solchen Funktion durchgezeichnet mit dem Wert

$$\mu_p + \mu_s = 1{,}17\ \text{cm}^{-1} \tag{2}$$

Zur genaueren Festlegung der Anfangsneigung der Bleikurve war es nötig, den Anfangsteil noch genauer zu vermessen. Die bei 0,15 und 0,3 cm eingetragenen Punkte + haben eine Genauigkeit von 1,5% und führen auf einen Wert

$$\mu_p + \mu_s = 0{,}80\ \text{cm}^{-1}. \tag{3}$$

4. Die Materialabhängigkeit der Sekundärintensität.

In eine Meßreihe wurden jeweils zwei bis vier Substanzen einbezogen, darunter meist Aluminium als Bezugssubstanz. Die Strahler einer Meßreihe waren folgendermaßen beschaffen:

a) Die Substanzmengen waren so gewählt, daß auf 1 cm² der Schicht möglichst die gleiche Zahl von Elektronen kam.

b) Durch Unterteilen der Strahler in Bleche von geeignetem Abstand wurden die äußeren Abmessungen der zu vergleichenden Strahler gleichgemacht, so daß die geometrischen Bedingungen des Strahlenganges dieselben waren.

c) Die Strahler wurden so dünn gewählt, daß man sich in dem linearen Anfangsteil der Anstiegskurven (Fig. 2) befand, im übrigen möglichst dick, um genügend Sekundärintensität zu erhalten. Wie Fig. 2 erkennen läßt, mußte bei den hochatomigen Strahlern mit einer geringeren Elektronenzahl pro Quadratzentimeter gearbeitet werden, weil die Anstiegskurve früher umbiegt als bei den niederatomigen. Beim Blei war es sogar aus Intensitätsgründen nicht möglich, bis in den streng linearen Teil hinabzugelangen; an dem Intensitätswert, welcher mit einer 2,5 mm dicken Bleischicht gewonnen wurde, mußte daher eine „Anstiegskorrektion" angebracht werden, die aus der Anstiegskurve mit ausreichender Genauigkeit zu + 8,8% ermittelt wurde. Beim Kupfer lohnte sich die sehr langwierige Bestimmung der Anstiegskorrektion nicht, weil sie den Meßfehler nur wenig überschritten hätte.

Die Aufstellung der Strahler erfolgte mit möglichst geringem Aufwand an unveränderlichem Stützmaterial (dünnstes Sperrholz, Aufhängefäden). Die Justierung der Strahler geschah mit wegklappbaren Visieren. Eine Meßreihe erforderte wegen der kleinen Intensitäten bis zu 170 reinen Meßstunden; die Einzelzählungen dauerten jedoch nur 10 Minuten mit und ebenso lange ohne Strahler, so daß etwaige zeitliche Gänge, die trotz sorgfältigsten Konstanthaltens aller Bedingungen auftreten sollten, keinen Einfluß gehabt haben können. Die Ergebnisse der Intensitätsvergleiche sind in der Tabelle zusammengestellt[1]). Zu den einzelnen Meßreihen 1 bis 5 ist noch folgendes zu bemerken:

Meßreihe 1. Das Wasser befand sich in einem gut verstrebten Trog aus dünn paraffiniertem Mikanit (Preßglimmer). Der Einfluß des Troges auf die gemessene Sekundärintensität wurde dadurch ermittelt, daß die Wirkung einer zwölffachen Verstärkung der Wände und Streben bei wassergefülltem Trog gemessen wurde. So ergab sich die anzubringende „Trogkorrektion" zu — 4,0%. Der Kohlenstoff war reinster Elektrographit.

Tabelle 1. Relative Sekundärintensitäten.

Streuwinkel	Meßreihe	Substanz	Masse (g) pro cm²	$1/L$ · Elektronen pro cm²	Ausschläge pro Minute unkorrigiert	Relative Sekundärintensität pro Elektron	Mittlerer Fehler in %
114°	1	C	3,913	1,956	21,94	0,971	1
		H_2O	4,100	2,278	27,32	0,999 [2])	
		Al	4,804	2,315	26,72	**1,000**	
	2	Paraffin	3,697	2,110	24,00	0,991	1
		Al	4,370	2,107	24,19	**1,000**	
	3	Paraffin	3,425	1,957	19,56	0,988	1
		C	3,913	1,956	19,79	**1,000**	
	4	Li_2CO_3	3,590	1,746	18,00	0,961	1
		B_2O_3	3,524	1,721	18,40	0,997	
		Mg	3,518	1,736	18,35	0,986	
		Al	3,590	1,730	18,56	**1,000**	
	5	Al	2,366	1,141	12,60	**1,000**	1,3
		Cu	2,771	1,262	14,11	1,011 [3])	
		Pb	2,880	1,140	12,90	1,113 [4])	
90°	6	C	0,745	0,373	10,59	**1,00**	2,4
		Cu	0,975	0,445	14,76	1,17	2,3
		Pb	1,203	0,476	22,30	1,65	1,7

[1]) Gegenüber der Vornotiz (Naturwissensch. **22**, 106, 1934) haben sich einzelne Zahlen etwas geändert. — [2]) Einschließlich der Trogkorrektion von — 0,0395. — [3]) Ausschließlich einer kleinen Anstiegskorrektion. — [4]) Einschließlich der Anstiegskorrektion von + 0,088.

Meßreihe 2. Paraffin als die Substanz mit der geringsten Elektronendichte mußte für sich allein mit Al verglichen werden, um die übrigen Streukörper nicht allzu sehr aufschwemmen zu müssen. Es wurde höchstschmelzendes Paraffin benutzt, dem man ohne merklichen Fehler die Zusammensetzung $(CH_2)_x$ zuschreiben kann.

Meßreihe 3. kommt auf einen besonders sorgfältigen Vergleich von Wasserstoff und Kohlenstoff hinaus. Der Versuch geht auf die Vermutung von Gray und Tarrant[1]) zurück, daß die Kern-α-Teilchen eine besondere Fluoreszenzstrahlung aussenden. Das Ergebnis gibt keinerlei Anhaltspunkte für eine solche Strahlung.

Meßreihe 4. Alle vier Substanzen befanden sich in gleichgebauten Mikanittrögen, um die Trogkorrektion zu ersparen. Boroxyd wurde in Platten gegossen. Das Lithiumcarbonat war pulverförmig und sicher nicht sehr dichtehomogen, daher muß die Ungenauigkeit hier größer eingeschätzt werden als der rein statistische Fehler, welcher in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt ist.

Bestünde die ganze Sekundärstrahlung aus normaler Comptonscher Streustrahlung, so sollten alle Zahlen in der vorletzten Spalte der Tabelle gleich 1 sein. Dies ist in einem Maße der Fall, wie man es nach den von früheren Autoren gezogenen Schlüssen wohl nicht erwartet hätte. Das Gesamtbild weist aber aut einen langsamen, systematischen Anstieg der Sekundärintensität mit der Ordnungszahl des Strahlers hin. Da bei den leichtesten Elementen zweifellos mit reiner Compton-Streuung zu rechnen ist, ist der Anstieg auf eine nicht-Comptonsche Zusatzstrahlung zurückzuführen, deren Intensität beim Blei auf rund 13% der Compton-Strahlung angestiegen ist. Hierbei ist, wie auch im folgenden stets, die übliche und wohlbegründete Annahme gemacht, daß der Compton-Effekt im Blei normal, d. h. wie an ruhenden, freien Elektronen verläutt.

5. Die Richtungsabhängigkeit der Sekundärintensität.

Ein unter dem Winkel 90° ausgeführter Intensitätsvergleich ist als Meßreihe 6 in die Tabelle aufgenommen. Hier konnte bereits mit einem 1 mm dicken Bleistrahler ausreichende Sekundärintensität erzielt werden, so daß die „Anstiegskorrektion" sich erübrigte.

Wie man sieht, ist bei 90° die prozentuale Zunahme der gesamten Sekundärintensität mit der Ordnungszahl sehr viel stärker als bei 114°. Die daraus berechnete nicht-Comptonsche Zusatzstrahlung beträgt 74%

[1]) L. H. Gray u. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932.

der Comptonstrahlung (wenn man diese durch Extrapolation auf $Z = 0$ ermittelt), d. i. etwa sechsmal mehr als bei 114°. Noch größer muß der Faktor sein, um welchen die *absolute* Intensität der Zusatzstrahlung zwischen 114° und 90° zunimmt, denn die Compton-Intensität selbst nimmt schon um den Faktor 1,7 bzw. 1,3 zu, je nachdem, ob man in Intensitäten oder Quanten rechnet. Das Ergebnis ist also eine sehr starke Anisotropie der nicht-Comptonschen Zusatzstrahlung.

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist die Zusatzintensität pro Elektron proportional der Ordnungszahl, also die Intensität pro Atom proportional dem Quadrat der Ordnungszahl des Strahlers.

6. *Die weichen Komponenten der Sekundärstrahlung.*

Die unter 114 bzw. 90° aufgenommenen Absorptionskurven der Sekundärstrahlung von Strahlern verschiedener Art und Dicke sind in Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Wegen der geringen Intensitäten mußten wir uns auf ein Minimum von Kurvenpunkten beschränken. Als Absorptionskurve der reinen Compton-Strahlung unter 114° kann nur die mit dem 0,88 cm dicken Al-Strahler gewonnene angesehen werden (× in Fig. 3), sowie eine mit 1,5 cm dickem Graphitstrahler erhaltene, welche nicht eingezeichnet ist, weil sie sich mit der Al-Kurve deckte. Als Schwächungskoeffizienten der Compton-Strahlung unter 114° erhält man hieraus μ_e (Pb) = 5,0 cm^{-1}; dies ist ein plausibler Wert für die Compton-Wellenlänge von 39 X-E.[1]). Alle übrigen Kurven zeigen härtere Komponenten.

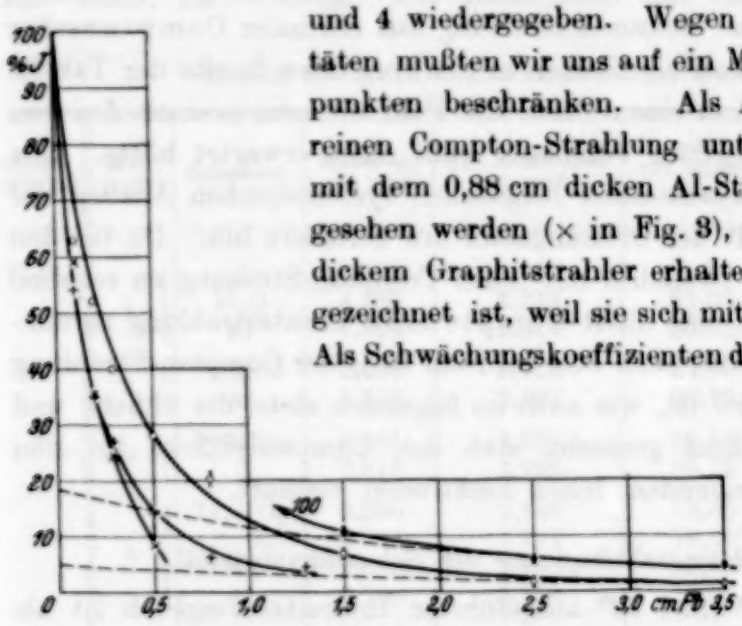


Fig. 3. Sekundäre Absorptionskurven bei 114°.
Strahler: × Al 2,37 g/cm² (ebenso C 2,38 g/cm²); + C 16,3 g/cm²; o Pb 2,88 g/cm²; ● Pb 35,0 g/cm².

Betrachten wir zunächst die mit dem dünnen Bleistrahler unter 114° erhaltene Kurve (o in Fig. 3). Die durchgezogene Kurve, welche die Beob-

[1]) Die empirische Formel von L. H. Gray (Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 103, 1931) für den Photoabsorptionskoeffizienten zusammen mit der Klein-Nishina-Formel ergibt nur $\mu_e = 3{,}8$ cm^{-1}.

achtungen leidlich wiedergibt, ist berechnet worden, indem von der Anfangsintensität

47,5%	mit dem	Absorptionskoeffizienten	5,0	cm^{-1}
47,5%	„	„	1,67	„
5 %	„	„	0,44	„

angesetzt wurden; eine wesentlich bessere Darstellung durch nur drei Komponenten dürfte nicht möglich sein. Die härteste Komponente wird in Ziffer 7 besprochen. Die weichste entspricht der Compton-Strahlung (s. oben), die mittlere nach der empirischen Formel von Gray (a. a. O.) und der Klein-Nishina-Formel einer Strahlung von $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt, wie

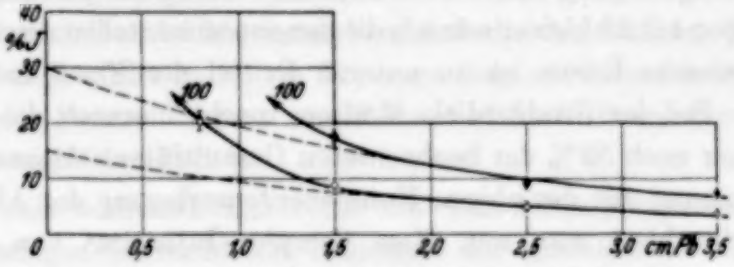


Fig. 4. Sekundäre Absorptionskurven bei 90°.
Strahler: ○ Pb 2,88 g/cm²; ● Pb 35,0 g/cm².

sie auch Gray und Tarrant, sowie Heiting beobachtet haben. Bei dem Versuch, diese Strahlung zu deuten, ist es nützlich, die „Anstiegskurve" (Ziffer 3) mit heranzuziehen.

Die Anstiegskurve sollte sich aus der Absorptionskurve berechnen lassen, wenn man die Annahmen beibehält, welche bisher stets bei der Auswertung der an *dicken* Streustrahlern gewonnenen Meßergebnisse gemacht wurden, nämlich erstens, daß für die Selbstabsorption der einzelnen Komponenten in dem Strahler der aus der Absorptionskurve entnommene Schwächungskoeffizient gilt, und zweitens, daß jedes Sekundärquant genau dort entsteht, wo ein Primärquant ausscheidet. Dann sollte nämlich in Verallgemeinerung der Gleichung (1) die Anstiegskurve darzustellen sein durch

$$J_d = \sum_{i=1}^{3} J_{\infty_i} \left(1 - e^{-\frac{\mu_p + \mu_{si}}{\cos \varphi} d}\right), \tag{4}$$

wobei die drei Konstanten J_{∞_i} sich aus dem obigen Intensitätsverhältnis der Komponenten bei der Strahlerdicke 0,25 cm berechnen lassen. Jedoch ist leicht zu erkennen, daß diese Darstellung weit von dem wirklich gemessenen Verlauf der Anstiegskurve abweicht. Aus der Anstiegskurve (Ziffer 3) leitet sich nämlich der summarische Wert $\mu_p + \mu_s = 1{,}17$ oder

gar nur 0,80 cm^{-1} ab [Gleichung (2) und (3)]. Dagegen ergibt sich aus der Absorptionskurve für die beiden weichen Komponenten einzeln mit $\mu_p = 0{,}47$[1]) und $\mu_s = 5{,}0$ bzw. 1,67 (s. o.): $\mu_p + \mu_s = 5{,}5$ bzw. 2,14 cm^{-1} (die härteste Komponente spielt wegen ihrer geringen Intensität nur eine geringe Rolle für die Kurvenform). Die experimentelle Anstiegskurve ist also viel schwächer gekrümmt als die berechnete.

Etwas näheren Einblick in diese Schwierigkeit gewinnt man auf folgende Weise. Die Anstiegskurve der *Compton-Strahlung allein* kann man leicht konstruieren, ohne die Komponentenzerlegung der Absorptionskurve zu benutzen, denn die Absorptionskoeffizienten μ_p und μ_s sind bekannt, und die Anfangsneigung muß auf Grund der Intensitätsmessung (Ziffer 4) um den Faktor 1/1,13 kleiner sein als die der experimentellen Anstiegskurve. Die so berechnete Kurve ist im unteren Drittel der Fig. 2 mit „theor." bezeichnet. Bei der Strahlerdicke 0,25 cm macht hiernach die Compton-Intensität nur noch 52% der beobachteten Gesamtintensität aus, in guter Übereinstimmung mit der obigen Komponentenzerlegung der Absorptionskurve. Subtrahiert man nun diese Compton-Intensität von der beobachteten Gesamtintensität, so zeigt die Restkurve (gestrichelt in Fig. 2) einen im wesentlichen *quadratischen* Anstieg bei kleinen Strahlerdicken. Dies kann nichts anderes bedeuten, als daß die zur Compton-Strahlung hinzutretende Strahlung nicht sekundären, sondern *tertiären* Ursprungs ist, d. h. sie muß aus der Primärstrahlung durch zwei aufeinanderfolgende, räumlich getrennte Prozesse entstehen, deren Einzelwahrscheinlichkeiten proportional der Schichtdicke sind. Zwischen der Primärstrahlung und der beobachteten Strahlung muß also noch eine Zwischenstrahlung von gewissem Durchdringungsvermögen eingeschaltet sien. Als solche Zwischenstrahlungen kommen in Betracht: Positronen, Rückstoß- und Photoelektronen, sowie Comptonsche Streustrahlung. So ergeben sich folgende Deutungsmöglichkeiten für die mittelharte Komponente der Sekundärstrahlung:

a) Vernichtung von Positronen. Diese Deutung wurde von den bisherigen Autoren bevorzugt. In der Tat ist die beobachtete Strahlung von der richtigen Absorbierbarkeit. Aber die Form der Anstiegskurve läßt sich kaum mit dieser Vorstellung allein erklären. Nimmt man nämlich zur Vereinfachung an, daß die Positronen in der Primärrichtung fliegen und exponentiell mit dem Koeffizienten α absorbiert werden, so sollte die

[1]) I. C. Jacobsen, ZS. f. Phys. **70**, 145, 1931; C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930; L. Meitner u. H. Kösters, ZS. f. Phys. **84**, 137, 1933.

Dickenabhängigkeit der Vernichtungsstrahlung nach einer einfachen Rechnung gegeben sein durch

$$J_d = J_\infty \left\{1 - \left(1 + \frac{\mu_p + \mu_s}{\alpha - \mu_p}\right) e^{-\frac{\mu_p + \mu_s}{\cos\varphi} d} + \frac{\mu_p + \mu_s}{\alpha - \mu_p} e^{-\frac{\alpha + \mu_s}{\cos\varphi} d}\right\}, \quad (5)$$

wo μ_p und μ_s wieder die Schwächungskoeffizienten der primären und der vom Zähler angezeigten Strahlung bedeuten. Diese Gleichung gibt zwar den Charakter der Kurve „beob.—theor." (Fig. 2) richtig wieder, aber für eine leidlich quantitative Übereinstimmung müßte α viel kleiner, das Durchdringungsvermögen der Positronen also viel größer angenommen werden, als der Erfahrung an gleich schnellen Elektronen entspricht. In der Tat ist auch unmittelbar leicht einzusehen, daß die Ausdehnung des quadratischen Anstieges (hier $> 0{,}1$ cm Pb) etwa dem mittleren Durchdringungsvermögen der Positronen von maximal $1{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt entsprechen sollte, was sicher nicht der Fall ist.

Eine weitere Schwierigkeit für die Vernichtungshypothese entsteht aus der geringen beobachteten Intensität der mittelharten Komponente. Nach Curie und Joliot[1]) sendet eine dicke, mit ThC″γ bestrahlte Bleiplatte etwa 8 positive auf je 100 negative Elektronen aus; von diesen 100 entstehen 8 gleichzeitig mit einem positiven, so daß das Verhältnis positiver zu Compton-Elektronen 8:92 beträgt. Bei der Wiedervernichtung eines Positrons sollen *zwei* Quanten entstehen, während zu jedem Compton-Elektron nur *ein* Streuquant gehört. Daher sollten 16 Vernichtungsquanten auf 92 Comptonquanten entfallen. Die Vernichtungsquanten sollten gleichmäßig über alle Richtungen verteilt sein, sofern man die bisher stets gemachte (und auch aus der Diracschen Theorie zu begründende) Annahme beibehält, daß die Vernichtung der Positronen erst eintritt, wenn ihre Geschwindigkeit praktisch vollständig aufgezehrt ist. Dagegen ist die Compton-Strahlung sehr stark in der Primärrichtung zusammengedrängt. Aus der von Klein-Nishina berechneten Richtungsverteilung der Streuintensität ergibt sich, daß das Verhältnis „Vernichtungsquanten : Streuquanten beim Streuwinkel 114°" 2,27mal größer sein sollte als das entsprechende Verhältnis der insgesamt entstehenden Quanten, also $(2{,}27 \cdot 16) : 92 = 0{,}40$. Diese Zahl ist sicher eher unter- als überschätzt, z. B. ist noch nicht berücksichtigt, daß bei den Versuchen von Curie-Joliot die Positronen weit geringere Energie hatten, also aus einer dünneren Bleischicht stammten als die Compton-Elektronen, so daß die

[1]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium **4**, 494, 1933.

Zahl der Positronen relativ zu klein erschien. Auch wurden bei unserer Abschätzung die Photoelektronen den Compton-Elektronen zugerechnet.

Das beobachtete Verhältnis der Zusatzstrahlung zur Compton-Strahlung bei 114° ist nur 0,13 (Ziffer 4), wovon noch ein wesentlicher Teil auf die härteste Komponente entfällt, welche sicher nichts mit der Vernichtung von Positronen zu tun hat (Ziffer 7). Ferner ist theoretisch zu erwarten, wenn auch nicht experimentell erwiesen, daß das Zählrohr die härteren Vernichtungsquanten gegenüber den weicheren Comptonquanten bevorzugt, weil der Umsetzungsfaktor für die Elektronen, welche in der Zählerwand entstehen und den Zähler zum Ansprechen bringen, mit der Frequenz zunimmt. Somit kann als oberste Grenze des experimentellen Quantenverhältnisses etwa 0,08 angesehen werden, d. i. nur $^1/_5$ des vorsichtig geschätzten theoretischen Wertes.

Es scheint hiernach zweifelhaft, ob die Vernichtungsprozesse in dem Maße und in der Art auftreten, wie bisher angenommen. Es wäre z. B. denkbar, daß die Vernichtungsstrahlung ebenfalls stark anisotrop ist, etwa weil die Vernichtung schon erfolgt, wenn das Positron noch eine erhebliche Geschwindigkeit besitzt. Herr Heisenberg hatte die Freundlichkeit, uns eine ganz rohe Abschätzung mitzuteilen, wonach eine wesentliche Anisotropie dann zu erwarten ist, wenn der Impuls des Positrons bei seiner Vernichtung wesentlich größer als mc ist. Allerdings würde dann auch die Energie des ausgestrahlten Quants stark richtungsabhängig sein und im allgemeinen wesentlich von $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt abweichen[1]).

b) Bremsstrahlung von den durch die Primärstrahlung ausgelösten Elektronen (und Positronen). Für diese gilt die entsprechende Betrachtung wie unter *a)*: auch hier hätte man, um die Anstiegskurve quantitativ darzustellen, ein zu großes Durchdringungsvermögen der Elektronen anzunehmen, wenn auch die Diskrepanz vielleicht nicht mehr so stark ist, weil die Maximalenergie der Elektronen um 10^6 e-Volt größer ist als die der Positronen. Die Intensität dieser Bremsstrahlung pro Elektron sollte etwa pro-

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Gray und Tarrant finden neuerdings, daß die Energie der weicheren Zusatzkomponente deutlich *kleiner* als $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt ist [Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 681, 706, 1934]. Dies schließt keineswegs die Vernichtung bewegter Positronen aus, denn aus den Erhaltungssätzen folgt für das Vernichtungsquant

$$h\nu = \frac{mc^2}{\left(1 - \frac{\beta}{1+\sqrt{1-\beta^2}}\cos\vartheta\right)},$$

wo βc die Geschwindigkeit des Positrons und ϑ der Winkel zwischen Bewegungs- und Beobachtungsrichtung ist. Für $\vartheta > \frac{\pi}{2}$ wird also in der Tat $h\nu < mc^2$.

portional der Ordnungszahl des Strahlers und in Blei recht beträchtlich sein, wenn eine Extrapolation aus dem Röntgengebiet die richtige Größenordnung liefert[1]). Über die mittlere Härte dieser Bremsstrahlung ist schwer etwas auszusagen, doch sollten Energien von einigen 10^5 e-Volt stark in ihr vertreten sein. Ferner sollte die Bremsstrahlung bei Winkeln $> 90^0$ rasch an Intensität abnehmen. Alle diese Züge finden sich in der beobachteten Zusatzstrahlung, so daß diese Möglichkeit ernstlich im Auge behalten werden muß.

c) Mehrfache Compton-Streuung. Für den Fall, daß ein Primärquant durch *zwei* aufeinanderfolgende Compton-Prozesse die Gesamtablenkung 114^0 erfährt, ist zwar Gleichung (5) nicht quantitativ anwendbar, weil die resultierende Wellenlänge von den einzelnen Ablenkungswinkeln abhängt. Jedoch ist auch hier ein anfänglich quadratischer Anstieg der Intensität mit der Strahlerdicke zu erwarten; die „Zwischenstrahlung" wird als γ-Strahlung jedenfalls viel durchdringender sein als bei den Prozessen *a*) und *b*), so daß die weite Erstreckung des beobachteten quadratischen Anstieges viel leichter zu verstehen ist. Die Wellenlänge kann sowohl größer als kleiner sein, wenn der Streuwinkel 114^0 durch mehrere Compton-Prozesse statt eines einzigen erreicht wird. Jedoch werden diejenigen Prozesse die Hauptrolle spielen, bei welchen die einzelnen Streuwinkel am kleinsten sind, und diese liefern eine *härtere* Strahlung als der einfache Compton-Prozeß. So entsteht z. B. durch zweimalige Streuung um je 57^0 eine Strahlung von 27 X-E., was schon fast $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt entspricht. Drei Ablenkungen von je 38^0 ergeben 20 X-E. Auf solche Mehrfachstreuung dürfte es zurückzuführen sein, daß der dicke Kohlestrahler härtere Sekundärkomponenten liefert, von welchen bei einem dünneren Kohle- und selbst Aluminiumstrahler nichts zu bemerken ist (Fig. 3). Jedoch reicht die Mehrfachstreuung allein nicht aus, um den beobachteten Anstieg der Zusatzstrahlung mit der Ordnungszahl zu erklären.

Wie man sieht, vermag jede der drei ins Auge gefaßten Deutungen einige beobachtete Züge zu erklären. Es ist hiernach nicht ausgeschlossen, daß alle drei Prozesse nebeneinander herlaufen. Welcher davon in einem gegebenen Falle den Ausschlag gibt, ist schwer zu entscheiden.

Wiederholt ist versucht worden, aus Messungen an sehr dicken Streustrahlern mit einer theoretisch berechneten Dickenabhängigkeit auf die ursprüngliche Intensität der verschiedenen Komponenten der Sekundärstrahlung zu schließen. Das Obige dürfte zeigen, daß solche Berechnungen sehr unzuverlässig sind, weil die wirkliche Dickenabhängigkeit weit von

[1]) Vgl. H. Kulenkampff, Handb. d. Phys. XXIII/2. S. 181–199.

der berechneten abweicht. Dies gilt selbst im Falle des Aluminiums, wo man meinen sollte, praktisch allein mit der Compton-Strahlung für 114° rechnen zu können. Die in Fig. 2 eingetragene „theoretische" Al-Kurve wurde mit dem nach Klein-Nishina berechneten Streukoeffizienten der 114°-Compton-Strahlung (39 X-E.) berechnet. Auch hier ist wie beim Blei die beobachtete Anstiegskurve deutlich weniger gekrümmt als die berechnete. Eine Photoabsorption der Compton-Strahlung im Aluminium würde die Diskrepanz nur noch vergrößern.

7. *Die harte Komponente der Sekundärstrahlung.*

Der Endverlauf der Absorptionskurve für den 2,5 mm-Bleistrahler (○ in Fig. 3) weist auf eine sehr harte Komponente hin, die aber wegen der geringen Intensität nicht genauer vermessen werden konnte. Um sie anzureichern, wurde der Strahler auf 3 cm verstärkt (Kurve ● in Fig. 3). Jetzt erkennt man, daß diese härteste Komponente mindestens der Primärstrahlung an Härte nahekommen muß. Jedoch mußte für einen genaueren Vergleich erst der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlen für die vorliegenden, wenig sauberen Absorptionsbedingungen ermittelt werden. Hierzu wurde das starke Präparat aus dem Kanal entfernt und an die Stelle des Sekundärstrahlers eine zwischen zwei Glasplatten gehaltene Schicht von altem Thoroxyd als Strahlenquelle gebracht. Die Schicht hatte dieselbe Fläche wie die Sekundärstrahler und war keilförmig verjüngt entsprechend der ungleichmäßigen Bestrahlung der Sekundärstrahler. Unmittelbar vor der Thorschicht war wieder ein 4 cm starkes Bleifilter angebracht. Für Absorberdicken zwischen 1,5 und 3,5 cm Pb ergab sich der Absorptionskoeffizient $\mu_{(Pb)} = 0{,}44\ \text{cm}^{-1}$. Hiermit berechnete Absorptionskurven sind gestrichelt durch die letzten Meßpunkte der Bleikurven Fig. 3 gezogen. Ebenso wurde mit den beiden entsprechenden Bleikurven für den Streuwinkel 90° verfahren (Fig. 4). Man sieht, daß in der Tat der Endverlauf der Bleikurven mit der Primärstrahlung recht gut übereinstimmt.

Die Anteile dieser Komponente an der gesamten Sekundärstrahlung sind unmittelbar auf der Ordinatenachse abzulesen. Bei den dicken Strahlern erscheint natürlich durch stärkere Selbstabsorption der weicheren Anteile die harte Komponente stark bevorzugt. Die *ursprünglichen* Anteile an primärharter Strahlung können ohne umständliche und unzuverlässige Korrektionsrechnungen nur aus den Kurven für den dünnen Strahler erschlossen werden. Aus der 114°-Kurve läßt sich nur so viel entnehmen, daß der primärharte Anteil weniger als 8% der Gesamtintensität ausmacht. Die 90°-Kurve führt auf einen primärharten Anteil von rund 15% der

Sekundärintensität[1]). Da andererseits die Intensitäten der gesamten Zusatzstrahlung $\frac{13}{1{,}13} = 11{,}5\,\%$ bei 114^0 und $\frac{74}{1{,}74} = 42\,\%$ bei 90^0 betragen, so stellt die primärharte Komponente nur einen Teil der Zusatzstrahlung dar. Die absolute Intensität der primärharten Komponente ist wiederum bei 90^0 erheblich größer als bei 114^0, also auch diese Komponente für sich ist stark anisotrop.

Die primärharte Komponente bei 90^0 ist von Meitner und Mitarbeitern entdeckt worden. Aus den bei Meitner und Kösters (a. a. O.) wiedergegebenen Absorptionskurven entnimmt man, daß bei 3 cm dickem Bleistrahler und beim Streuwinkel 90^0 die primärharte Komponente gerade $^1/_3$ der gesamten Sekundärstrahlung ausmacht, während wir unter ganz ähnlichen Bedingungen 30% fanden (• in Fig. 4), in guter Übereinstimmung.

Alle übrigen Autoren haben, z. T. trotz besonderen Nachsuchens, keine primärharte Komponente gefunden. Die Erklärung liegt jetzt auf der Hand: alle diese Untersuchungen wurden bei Winkeln von wesentlich mehr als 90^0 ausgeführt, wo nach unseren Ergebnissen die Intensität dieser Komponente sehr rasch abfällt. Immerhin entspricht der Endabfall von Heitings Bleikurve bei 130^0 schon fast der Primärhärte[2]).

Die primärharte Komponente kann durch keinen der in Ziffer 6 diskutierten Prozesse erklärt werden. Eine mögliche Deutung ergibt sich aber im Rahmen der Diracschen Theorie des Elektrons auf Grund einer Bemerkung von Delbrück[3]). So wie die Umwandlung eines γ-Quants in ein Elektronenpaar aufgefaßt werden kann als Photoeffekt an einem Elektron negativer Energie, so könnte nach Delbrück auch eine Streuung an den Elektronen negativer Energie eintreten. Dabei ist aber der Compton-Effekt ausgeschlossen, weil nach Dirac alle Zustände negativer Elektronenenergie besetzt sind, also keine Endbahn für das Rückstoßelektron verfügbar ist. Somit sollte diese Streustrahlung kohärent sein. Dies hat nun weiter zur Folge, daß bei diesen Prozessen der Kern Impuls aufnehmen muß, ihre Wahrscheinlichkeit wird also in größerer Entfernung vom Kern rasch abnehmen. Man hätte sich also dicht um den Kern herum eine kohärent streuende Wolke vorzustellen. Durch Debye-Interferenzen an dieser Wolke könnte dann die Streustrahlung stark nach vorne zusammen-

[1]) Nicht 15% der Compton-Intensität, wie in der Vornotiz (a. a. O) versehentlich angegeben; von der Compton-Intensität sind es $15 \cdot 1{,}74 = 26\%$. — [2]) Es mag in diesem Zusammenhang allgemein darauf hingewiesen werden, daß das Ergebnis einer Absorptionsanalyse stark davon abhängen kann, wo man die Absorptionskurve beiderseitig abbricht. — [3]) M. Delbrück, ZS. f. Phys. **84**, 144, 1933.

gedrängt werden, und so ließe sich die Anisotropie der primärharten Komponente verstehen[1]).

Zusammenfassung.

Es wurden die Intensitäten und die Absorptionskurven der sekundären γ-Strahlen untersucht, welche beim Durchgang einer γ-Strahlung von 4,7 X-E. durch Materieschichten verschiedener Art und Dicke unter den Winkeln 114 und 90^0 zur Primärrichtung entstehen.

Unter der Annahme, daß der Compton-Effekt für diese Wellenlänge bis zum Blei hinauf normal verläuft, d. h. so wie an ruhenden, freien Elektronen, besagen die Ergebnisse folgendes:

Außer der Compton-Strahlung tritt noch eine Zusatzstrahlung auf. Diese ist bei 90^0 mehrmals intensiver als bei 114^0. Ihre Intensität pro Atomelektron steigt angenähert proportional der Ordnungszahl des Sekundärstrahlers an. Ein besonderer Einfluß der Kern-α-Teilchen des Sekundärstrahlers ist nicht zu bemerken.

Ein Teil der Zusatzstrahlung hat mindestens angenähert die Härte der Primärstrahlung. Auch dieser Teil für sich ist bei 90^0 wesentlich intensiver als bei 114^0. Er läßt sich vielleicht als kohärente Streustrahlung von den Diracschen Elektronen negativer Energie deuten (Delbrück), wobei die Anisotropie durch Debye-Interferenzen zustande kommen könnte.

Der Rest der Zusatzstrahlung enthält Energien in der Gegend von $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Folgende Deutungen kommen dafür in Betracht: a) Vernichtung von Positronen; b) Bremsstrahlung der bei der Absorption der Primärstrahlung entstehenden Elektronen (und Positronen); c) mehrfacher Compton-Effekt. Es scheint, daß mehrere dieser Vorgänge zur vollständigen Erklärung der Versuchsergebnisse angenommen werden müssen.

Die Untersuchung wurde mit wesentlichen Beihilfen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Preußischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. Herrn Prof. A. Becker danken wir herzlich für die zeitweise Überlassung des Radiothorpräparats, Herrn Prof. Heisenberg für theoretische Diskussionen. Die Firma Schunck & Ebe, Windhof bei Gießen, hatte die große Freundlichkeit, die genau planparallelen Graphitplatten kostenlos für uns herzustellen.

Heidelberg, Physikal. u. Radiolog. Institut d. Universität, Februar 1934.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine inzwischen von Delbrück ausgeführte Rechnung liefert in der Tat die Anisotropie in dem beobachteten Sinne; vgl. L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 174, 1934.

Lorentzfaktor bei Schichtliniendiagrammen und beim Röntgengoniometer.

Von **H. Ott** in Würzburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Dezember 1933.)

Eine früher angegebene Formel für die Intensität senkrechter Schichtliniendiagramme wird auf schiefe Diagramme erweitert. Ein gegen diese Ableitung in der Literatur erhobener Einwand wird als nicht stichhaltig erwiesen. Sodann wird eine Neuberechnung auf anderer Grundlage durchgeführt, die gleichzeitig den Gültigkeitsbereich der früheren Formel abzuschätzen gestattet. Die Resultate werden zum Schluß anschaulich gedeutet.

1. Einleitung. Unstimmigkeiten in der Literatur der Röntgeninterferenzen legen es nahe, die Intensitätsberechnung bei Schichtliniendiagrammen und beim Röntgengoniometer einer genauen Revision zu unterziehen. Schon vor längerer Zeit hat der Verfasser in dieser Zeitschrift[1]) vorgeschlagen, bei Schichtliniendiagrammen den gewöhnlichen Lorentz-Faktor $1/\sin\chi$ ($\chi = 2\,\vartheta$: Beugungswinkel, ϑ: Braggscher Reflexionswinkel) durch die „spezifische Belichtungszeit" $1\Big/\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t}$ zu vergrößern. Diesem Zusatzfaktor lag die Überlegung zugrunde, daß die schräg zur Drehachse stehenden Netzebenen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch den Bereich der selektiven Reflexion drehen; mit $1/\dot{\vartheta}$ soll eine Art „Verweilzeit" in der Reflexionsstellung definiert sein. Für das senkrechte Diagramm ward damals gefunden:

$$\frac{1}{\dot{\vartheta}} = \frac{1}{\omega}\,\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{\sin\sigma}{\sin\chi}\right)^2}} \qquad (1)$$

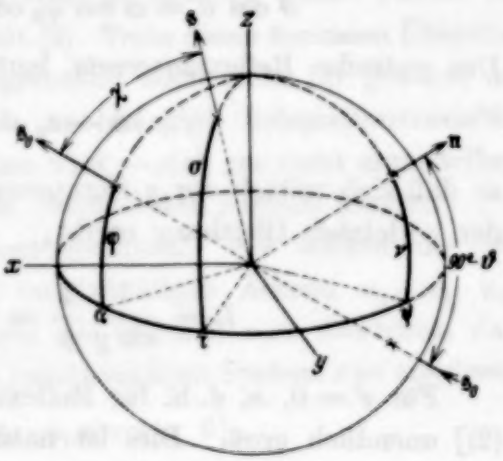


Fig. 1.

(σ: Schichtlinienwinkel gegen die Äquatorebene, ω: Winkelgeschwindigkeit der Kristalldrehung). Legt man eine Schichtlinienreflexion fest durch ihre Polarwinkel σ, τ gegen die Drehachse (σ: geographische Breite, τ: geographische Länge, gemessen gegen die Ebene Einfallstrahl—Drehachse,

[1]) H. Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924; ferner: Münchener Dissertation 1924; Handb. d. Experimentalphys. **7** (2), S. 161, Leipzig 1928.

siehe Fig. 1), so folgt wegen $\cos\chi = \cos\sigma\cos\tau$ für das Produkt aus Lorentz-Faktor und spezifischer Belichtungszeit:

$$L = \frac{1}{\sin\chi}\,\frac{1}{\dot\vartheta} = \frac{1}{\omega}\,\frac{1}{\cos\sigma\sin\tau}. \tag{2}$$

2. Erweiterung auf das schiefe Diagramm. Auch für das schiefe Diagramm läßt sich $\dot\vartheta$ in den Winkeln σ und τ einfach ausdrücken: Primärstrahl $\mathfrak{s}_0$ und Sekundärstrahl $\mathfrak{s}$ seien durch die Polarwinkel $\varphi = \varphi_0$, $\alpha = 0$ bzw. σ, τ festgelegt, ebenso das Netzebenenlot $\mathfrak{n}$ ($\mathfrak{n}$: Einheitsvektor) durch die Polarwinkel $\nu = \text{const}$, $\psi = \omega t$[1]); also in rechtwinkligen Komponenten:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}_0 &= \{\cos\varphi\cos\alpha,\ \cos\varphi\sin\alpha,\ \sin\varphi\} = \{\cos\varphi_0,\ 0,\ \sin\varphi_0\},\\ \mathfrak{s} &= \{\cos\sigma\cos\tau,\ \cos\sigma\sin\tau,\ \sin\sigma\},\\ \mathfrak{n} &= \{\cos\nu\cos\psi,\ \cos\nu\sin\psi,\ \sin\nu\}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Aus $\measuredangle(\mathfrak{s}_0\mathfrak{n}) = 90 + \vartheta$ (Fig. 1) oder

$$\cos\varphi_0\cos\nu\cos\psi + \sin\varphi_0\sin\nu = -\sin\vartheta$$

folgt durch Differentiation nach der Zeit:

$$\dot\vartheta\cos\vartheta = \omega\cos\varphi_0\cos\nu\sin\psi = \omega\cos\varphi_0\,\mathfrak{n}_y.$$

Das optische Reflexionsgesetz lautet bekanntlich in Vektordarstellung:

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{n}\cdot 2\sin\vartheta,$$

so daß sich mittels der y-Komponente ($\cos\sigma\sin\tau - 0 = n_y\cdot 2\sin\vartheta$) aus der vorletzten Gleichung ergibt:

$$L = \frac{1}{\sin\chi}\,\frac{1}{\dot\vartheta} = \frac{1}{\omega}\,\frac{1}{\cos\varphi_0\cos\sigma\sin\tau}. \tag{4}$$

Für $\tau = 0, \pi$, d. h. für Reflexionen im Nullkreis wird (4) [und auch (2)] unendlich groß. Dies ist natürlich ein Schönheitsfehler, der davon herrührt, daß der (optische) Reflexionswinkel in diesem Falle einen Umkehrpunkt ($\dot\vartheta = 0$) an der Stelle des Braggschen Winkels besitzt. Trotzdem verweilt natürlich der Reflexionsstrahl nicht unendlich lange im Braggschen Reflexionsbereich (siehe § 6). Man stößt hier auf die gleiche Schwierigkeit, als wenn man etwa die Verweilzeit eines Pendels an den einzelnen Punkten seiner Bahn durch die reziproke Geschwindigkeit $1/\dot\varphi$ definieren wollte,

[1]) Drehung um die Polarachse.

die in den Umkehrpunkten unendlich wird. Wenn auch die Reflexionen im Nullkreis praktisch keine Bedeutung haben, so ist es doch wünschenswert zu wissen, bis in welche Nähe des Nullkreises man sich mit Formel (4) noch wagen darf (Näheres siehe § 5).

3. Auseinandersetzung mit einem Einwand. P. P. Ewald hat vor kurzem das Resultat (2) und die Berechtigung der obigen Überlegungen angezweifelt[1]); durch eine andere Berechnung nach der Methode, wie sie bei Ableitung der Lorentz-Faktoren üblich ist, fand er den Faktor

$$L = \frac{1}{\cos^2\sigma \sin\tau}$$

(für das senkrechte Diagramm) und schließt daraus, daß man nicht wie der Verfasser die gewöhnlichen Spiegelungsgesetze anwenden darf, da dies gegen die Braggsche Reflexionsbedingung verstoße. Der Verfasser gibt zu, daß man bei der Übertragung gewöhnlicher Reflexionsvorstellungen auf die Röntgeninterferenzen vorsichtig sein muß und daß es wünschenswert ist, durch eine strengere Betrachtung die Berechtigung der obigen einfachen Vorstellungen klarzulegen. Damit wird sich § 6 beschäftigen. Indessen beruht das Ewaldsche Ergebnis auf einem Versehen: Beim Winkelelement des Sekundärstrahls $d\Omega = \cos\sigma\, d\sigma\, d\tau$ ist der Faktor $\cos\sigma$ weggefallen[2]). Der Ewaldsche Wert ist also um diesen Faktor zu vergrößern und wird damit identisch mit (2). Trotz dieser formalen Übereinstimmung hält der Verfasser den Gegenstand noch nicht für geklärt, da der Ewaldsche Ansatz die Zeit als unabhängige Integrationsvariable ignoriert und — wie aus § 6 hervorgehen wird — sich gar nicht unmittelbar auf den *Dreh*kristall, sondern auf den *feststehenden* Kristall bezieht.

4. Neuberechnung der Schichtlinienintensitäten. Wir denken uns den Kristall der Einfachheit halber mit rechtwinkligen Achsen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$. Die Drehung um die $\mathfrak{a}_3$-Achse bringen wir dadurch zum Ausdruck, daß wir die Komponenten der $\mathfrak{a}_i$ in einem rechtwinkligen System xyz ansetzen:

$$\mathfrak{a}_1 = \{\ a_1\cos\omega t,\ \ a_1\sin\omega t,\ \ 0\},$$
$$\mathfrak{a}_2 = \{-a_2\sin\omega t,\ \ a_2\cos\omega t,\ \ 0\},$$
$$\mathfrak{a}_3 = \{\ 0,\ \ 0,\ \ a_3\}.$$

Primär- und Sekundärstrahl seien wieder durch die Winkel α, φ, σ, τ gegeben wie in Gleichung (3); die z-Achse ist Polarachse. Durch das Element $d\Omega_0 = \cos\varphi\, d\varphi\, d\alpha$ falle in der Sekunde die spektrale Energie $K_0(\alpha, \varphi, \lambda)\, d\lambda\, d\Omega_0$

[1]) P. P. Ewald, Handb. d. Phys. XXIII/2, 2. Aufl., S. 305, 1933. — [2]) P. P. Ewald, l. c. S. 305, 7. Zeile von unten.

ein. Dieses parallele Strahlenbündel gibt Anlaß zu einer im Zeitelement $\mathrm{d}t$ in die Richtung $\mathrm{d}\Omega = \cos\sigma\,\mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}\tau$ gestreuten Energie von der Größe

$$\mathrm{d}E = K_0(\alpha, \varphi, \lambda)\,\mathrm{d}\lambda\,\mathrm{d}\Omega_0 f(A_i)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}t; \tag{5}$$

$$f(A_i) = |\psi|^2 \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2(N_i A_i)}{\sin^2\left(\frac{A_i}{2}\right)}$$

ist die Lauesche Interferenzfunktion mit den Größen:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= k(\mathfrak{s}_0 - \mathfrak{s}, \mathfrak{a}_1) = k a_1 \left\{\cos\varphi\cos(\omega t - \alpha) - \cos\sigma\cos(\omega t - \tau)\right\}, \\ A_2 &= k(\mathfrak{s}_0 - \mathfrak{s}, \mathfrak{a}_2) = k a_2 \left\{-\cos\varphi\sin(\omega t - \alpha) + \cos\sigma\sin(\omega t - \tau)\right\}, \\ A_3 &= k(\mathfrak{s}_0 - \mathfrak{s}, \mathfrak{a}_3) = k a_3 \left\{\sin\varphi - \sin\sigma\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Durch Integration nach Ω, Ω_0, λ und t ergibt sich die *gesamte* beim Durchdrehen durch eine Reflexionsstellung gestreute Sekundärenergie E.

Vorausgesetzt sei monochromatische Strahlung, d. h. $K_0(\alpha, \varphi, \lambda)$ sei eine steile Zackenfunktion in einem sehr schmalen Bereich um $\lambda = \lambda_0$, der bedeutend schmäler sei als die Halbwertsbreite von $f(A_i)$[1]). Die Integration nach λ kann nun zuerst ausgeführt werden und liefert die Funktion $f(A)$ mit dem festen Parameterwert $\lambda = \lambda_0$:

$$E = \iiint J_0(\alpha, \varphi)\, f(A_i)\,\mathrm{d}\Omega_0\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}t,$$

wobei

$$J_0(\alpha, \varphi) = \int K_0(\alpha, \varphi, \lambda)\,\mathrm{d}\lambda.$$

Von den verbleibenden Integrationen führen wir zunächst die nach σ, τ, t bei festem α, φ aus, unter Einführung der A_i als neue Veränderliche nach den Gleichungen (6):

$$\int f(A_i)\cos\sigma\,\mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}t = \int \frac{f(A_i)\cos\sigma}{\Delta(\alpha\varphi\sigma\tau t)}\,\mathrm{d}A_1\,\mathrm{d}A_2\,\mathrm{d}A_3 \tag{5'}$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial\sigma} & \frac{\partial A_1}{\partial\tau} & \frac{\partial A_1}{\partial t} \\ \frac{\partial A_2}{\partial\sigma} & \cdots\cdots & \\ \frac{\partial A_3}{\partial\sigma} & & \end{vmatrix}$$

$f(A_i)$ hat bekanntlich sehr steile Maxima an den Stellen $A_i = 2\pi h_i$, wenn die Atomzahlen N_1, N_2, N_3 in den Kristalliten einigermaßen groß

[1]) Gemeint ist die bei variablem λ, aber festen α, φ, σ, τ, t gemessene Halbwertsbreite.

sind; wir idealisieren diese Maxima als unendlich schmale und unendlich hohe Zacken und erhalten aus (5′):

$$\left(\frac{\cos\sigma}{\Delta(\alpha,\varphi,\sigma,\tau,t)}\right)_{A_i=2\pi h_i}\cdot\int f(A_i)\,\mathrm{d}A_1\,\mathrm{d}A_2\,\mathrm{d}A_3=\left(\frac{\cos\sigma}{\Delta}\right)_{A_i}\cdot c;$$

$$c=\int f(A_i)\,\mathrm{d}A_1\,\mathrm{d}A_2\,\mathrm{d}A_3=|\psi|^2(2\pi)^3N_1N_2N_3.$$

In der vor das Integral gezogenen Funktion haben die Größen A_i den *festen* Wert $2\pi h_i$ angenommen, m. a. W.: in dieser Funktion sind vermöge der Gleichung (6) (mit festen A_i) die Größen σ, τ, t Funktionen von α, φ geworden. Der Zusammenhang ist das wohlbekannte Braggsche Gesetz.

Man findet leicht für Δ: $\Delta=\omega k^3a_1a_2a_3\cos\varphi\cos^2\sigma\sin(\tau-\alpha)$.

Die Elimination von σ, τ kann man sich vorerst ersparen, da man die letzte Integration nach α, φ meist durch den Mittelwertsatz erledigen kann, solange $\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)$ im Integrationsbereich langsam veränderlich ist. Als Mittelwert darf man mit guter Näherung den Funktionswert für die Nullinie[1]) ($\alpha=0$, $\varphi=\varphi_0$) nehmen (σ_0,τ_0: der zugehörige Sekundärstrahl):

$$E=\frac{c}{k^3a_1a_2a_3\omega}\int\frac{J_0(\alpha,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega_0}{\cos\varphi\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)}=\frac{c}{k^3a_1a_2a_3}\cdot\frac{I_0}{\omega\cos\varphi_0\cos\sigma_0\sin\tau_0}\cdot(7)$$

$I_0=\int\limits_{\Delta\Omega_0}J_0(\alpha,\varphi)\,\mathrm{d}\Omega_0$ ist die gesamte pro Sekunde einfallende Primärenergie. $E\omega/I_0$, das von den englischen Autoren eingeführte „integrale Reflexionsvermögen", ist unabhängig von der Form und der Größe der Ausblendung und der Winkelgeschwindigkeit ω. Damit ist (4) bestätigt.

5. Gültigkeitsbereich von (7). In der Nähe des Nullkreises ist $\cos\sigma\sin\tau$ schnell veränderlich, und der obige Mittelwert kann falsch werden[2]). Es werde untersucht, mit welcher Genauigkeit Gleichung (7) bei Annäherung

---

[1]) D. i. die Mittelachse von $\Delta\Omega_0$, welche im allgemeinen mit dem Schwerpunkt der Primärintensität zusammenfällt; auch σ_0, τ_0 wird mit dem Schwerpunkt des Sekundärkegels zusammenfallen. — [2]) Das rasche Anwachsen des Nenners im Integral (7) bewirkt in diesem Falle eine Verschiebung des sekundären Intensitätsschwerpunkts gegen den Nullkreis. Für diese Schwerpunktskoordinaten (σ, τ) wäre wohl Formel (7) hinreichend genau. Aber so geht man in der Praxis nicht vor: Bei der Intensitätsberechnung *mißt* man nicht mehr die Winkel jeder einzelnen Reflexion, sondern man *berechnet* sie in bezug auf die Nullinie aus den vorher ermittelten Identitätsperioden; das gibt aber gerade σ_0, τ_0.

an den Nullkreis gilt. Dazu drücken wir $\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)$ als Funktion von α und φ allein aus, vermöge der Gleichung (6). Die Indizes der Reflexion ($A_i = 2\pi h_i$) umgeht man zweckmäßig dadurch, daß man für die Nullinie $\alpha = 0$, $\varphi = \varphi_0$ den Sekundärstrahl $\sigma = \sigma_0$, $\tau = \tau_0$ und die Zeit $t = t_0$ seines Aufblitzens vorgibt. Somit geht (6) über in:

$$\begin{aligned}
&\cos\varphi\cos(\omega t-\alpha)-\cos\sigma\cos(\omega t-\tau)=\cos\varphi_0\cos(\omega t_0)\\
&\qquad\qquad -\cos\sigma_0\cos(\omega t_0-\tau_0);\\
&-\cos\varphi\sin(\omega t-\alpha)+\cos\sigma\sin(\omega t-\tau)=-\cos\varphi_0\sin(\omega t_0)\\
&\qquad\qquad +\cos\sigma_0(\omega t_0-\tau_0);\\
&\sin\varphi-\sin\sigma=\sin\varphi_0-\sin\sigma_0. \qquad (6')
\end{aligned}$$

Quadrieren und Addieren der drei Gleichungen liefert:

$$\cos\varphi\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)=\cos\varphi_0\cos\sigma_0\cos\tau_0+\sin\varphi_0\sin\sigma_0-\sin\varphi\sin\sigma.$$

Innerhalb des Einfallskegels darf man nach der kleinen Größe $\eta = \varphi - \varphi_0$ entwickeln unter Streichung aller höheren als ersten Potenzen. Durch nochmalige Berücksichtigung der dritten Gleichung von (6') und unter Benutzung von

$$\cos\chi=\cos\varphi_0\cos\sigma_0\cos\tau_0+\sin\varphi_0\sin\sigma_0=1-2\sin^2\vartheta$$

folgt endlich:

$$\begin{aligned}
&\cos\varphi\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)\\
&\quad=[\cos^2\varphi_0\cos^2\sigma_0\sin^2\tau_0-4\eta\cos\varphi_0\sin^2\vartheta(\sin\sigma_0+\sin\varphi_0)]^{1/2}.
\end{aligned}$$

Bezeichnet $\Delta\eta$ die ganze Primärdivergenz in Richtung φ, so hängt die Gültigkeit von Formel (4) von der Größe

$$\delta=\frac{\sin^2\vartheta(\sin\sigma_0+\sin\varphi_0)}{\cos\varphi_0\cos^2\sigma_0\sin^2\tau_0}\Delta\eta$$

ab. Es ist, wenn $\delta<1$:

$$E=\frac{c}{\omega k^3 a_1 a_2 a_3}\int\frac{J_0(\alpha\varphi)\,d\Omega_0}{\cos\varphi\cos\sigma\sin(\tau-\alpha)}=\cdots\frac{1}{\cos\varphi_0\cos\sigma_0\sin\tau_0}\cdot$$

$$\int_{-\frac{\Delta\eta}{2}}^{\frac{\Delta\eta}{2}}\int\frac{J_0\cos\varphi_0\,d\alpha\,d\eta}{\left(1-\frac{4\eta\delta}{\Delta\eta}\right)^{1/2}}=\frac{I_0 c}{k^3 a_1 a_2 a_3}\frac{1}{\omega\cos\varphi_0\cos\sigma_0\sin\tau_0}\left(1+\frac{\delta^2}{2}+\cdots\right).$$

Über die δ-Werte einiger Schichtlinienwinkel beim senkrechten Diagramm gibt die nachstehende Tabelle Auskunft:

σ_0	τ_0	δ	$\delta^2/2$
20°	2°	0,8	0,32
	4	0,2	0,02
45°	2°	1,6	—
	4	0,4	0,08
60°	4°	1,8	—
	8	0,46	0,1

Für die niedrig indizierten Schichtlinien gilt also (7) bis in die unmittelbare Nähe des Nullkreises. Für $\tau_0 = 0$ bleibt das obige Integral für E endlich, da der Nenner $\cos\varphi \cos\sigma \sin(\tau - \alpha)$ wegen des Zusatzgliedes nicht verschwindet; die Ausrechnung zeigt, daß jedoch für diesen Fall $E\omega/I_0$ sehr wesentlich von der Größe und der Form der Ausblendung abhängt, siehe auch § 6. Auf die nähere Diskussion mag verzichtet werden, da im Punkt $\tau = 0$ die Substitution (5′) unzulässig ist.

6. Anschauliche Deutung der Verweilzeit. Bei flüchtiger Betrachtung mag es wohl verwunderlich erscheinen, daß selbst unter der Voraussetzung einer unendlich scharfen Interferenzfunktion f so etwas wie eine Verweilzeit zustande kommt. Es sei daher zum Schluß die in § 1 sehr unbestimmt umrissene Verweilzeit etwas näher erläutert. Betrachtet man einen *feststehenden* Kristall in Interferenzstellung, so kommt trotz unendlich scharfer Interferenzfunktion bei divergentem Einfallslicht nicht nur ein einziger Primärstrahl zum Ansprechen, sondern ein ganzer Strahlenkegel: nämlich alle Primärstrahlen gleicher Neigung ϑ gegen die Netzebene. Dieser Kegel ist ein Kreiskegel vom halben Öffnungswinkel $90 - \vartheta$, dessen Achse senkrecht auf der Netzebene steht; auf der Einheitskugel schneidet er einen Kreis aus. In Fig. 2 sei G der von der Primärdivergenz auf der Einheitskugel ausgeschnittene Bereich, KK das durch G aus dem erwähnten Kreis abgeschnittene Segment. Dreht sich der Kristall, so gleitet das Segment KK über G hinweg, indem es sich parallel der α-Achse um die Strecke $\mathrm{d}q = \cos\varphi\,\mathrm{d}\alpha = \cos\varphi\,\omega\,\mathrm{d}t$ (Fig. 2) verschiebt und schließlich aus G ver-

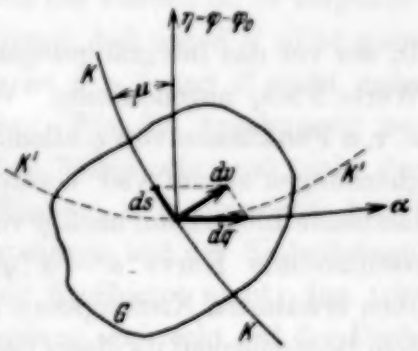


Fig. 2.

schwindet. Darin besteht der anschauliche Sinn der im § 1 zugrunde gelegten Verweilzeit. Im allgemeinen darf man das Segment KK in dem sehr kleinen Bereich G wie eine Gerade behandeln. Die Verweilzeit hängt dann ab von der Frontverschiebung $\mathrm{d}v$ (siehe Figur) und darf umgekehrt proportional $\dot{v}$ gesetzt werden. Dies wird uns gerade zur Formel (4) bzw. (7) führen.

Zwecks genauerer Betrachtung berechnen wir zunächst einmal die Intensität eines feststehenden Kristalls in Interferenzstellung. Man erhält sie ohne weiteres aus dem Ansatz (5), wenn wir in den Gleichungen (6) die Winkelgeschwindigkeit ω Null setzen[1]). Die Integration nach λ erfolgt wie früher; die Integration nach t wird jetzt trivial, wir können sie uns ersparen, wenn wir unter E die Sekundärenergie pro Sekunde verstehen. Um die angenehme Eigenschaft der Zackenfunktion $f(A)$ für die Integration auszunutzen, führen wir jetzt die Integration nach σ, τ, α bei festem φ durch, wieder unter Einführung der A_i als neue Veränderliche:

$$\text{Mit } \Delta = \frac{\partial(A_1, A_2, A_3)}{\partial(\alpha, \sigma, \tau)} = k^3 a_1 a_2 a_3 \cos\varphi \cos^2\sigma \sin(\tau - \alpha)$$

folgt nun

$$\int J_0(\alpha\varphi) f(A_i) \cos\sigma \,\mathrm{d}\sigma \,\mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}\alpha = \int \frac{J_0(\alpha\varphi) f(A_i) \cos\sigma}{\Delta} \,\mathrm{d}A_1 \,\mathrm{d}A_2 \,\mathrm{d}A_3$$

$$= \left(\frac{J_0(\alpha\varphi)}{\cos\varphi \cos\sigma \sin(\tau - \alpha)}\right)_{2\pi h_i} \cdot \frac{c}{k^3 a_1 a_2 a_3}.$$

In der vor das Integral gezogenen Funktion haben die A_i wieder die festen Werte $2\pi h_i$ angenommen. Vermöge der Gleichung (6) werden aber jetzt σ, τ, α Funktionen von φ allein, da wir im Gegensatz zu § 4 drei Bedingungsgleichungen zu nur vier Veränderlichen haben (da t fehlt!). Die noch verbleibende Integration nach φ verläuft somit über die aus den Gleichungen (6) resultierende Kurve $\alpha = \alpha(\varphi)$, welche offenbar identisch ist mit dem oben erwähnten Kreissegment KK der Fig. 2. Für den Winkel μ zwischen dem Bogenelement $\mathrm{d}s$ dieses Segments und dem durch $\mathrm{d}s$ laufenden Meridian findet man (aus: $\mathrm{d}s \perp [\mathfrak{s}\mathfrak{s}_0]$):

$$\cos\mu = \frac{1}{\sin\chi} \cos\sigma \sin(\tau - \alpha).$$

---

[1]) Dies ist gerade der von Ewald benutzte Ansatz s. § 3.

Mit $\mathrm{d}\varphi = \mathrm{d}s \cos\mu$ ergibt sich die pro Sekunde reflektierte Energie:

$$E_{\mathrm{sec}} \cdot \frac{k^3 a_1 a_2 a_3}{c} = \int_{KK} \frac{J_0(\alpha, \varphi)\,\mathrm{d}\varphi}{\cos\sigma \sin(\tau - \alpha)} = \frac{1}{\sin\chi} \int_{KK} J_0(\alpha\,\varphi)\,\mathrm{d}s. \qquad (8)$$

Die Gesamtintensität eines *feststehenden* Kristalls ist also proportional $1/\sin\chi$ und (bei konstantem J_0) proportional der Bogenlänge KK. Wird, wie vorhin erläutert, das Segment innerhalb G durch eine Gerade, etwa durch die Tangente in der Nullinie ($\alpha = 0$, $\varphi = \varphi_0$, $\mu = \mu_0$) ersetzt, so wird die Verweilzeit reziprok zu

$$\dot{v} = \dot{q} \cos\mu_0 = \frac{\omega \cos\varphi_0 \cos\sigma_0 \sin\tau_0}{\sin\chi}.$$

Dies führt zu Formel (4) bzw. (7).

Wenn aber das Segment nicht in allen Phasen seiner Bewegung über G hinweg durch eine parallel verschobene Gerade repräsentiert werden darf (und dies ist der Fall, wenn $\mu_0 \approx 90^0$ oder $\cos\sigma_0 \sin\tau_0 \approx 0$), muß man die einzelnen Elemente $\mathrm{d}s$ betrachten: Im Zeitelement $\mathrm{d}t$ überstreicht $\mathrm{d}s$ die Fläche $\mathrm{d}F = \mathrm{d}s\,\mathrm{d}q \cos\mu = \mathrm{d}s\,\mathrm{d}t\,\omega \cos\mu \cos\varphi$. Daher die integrale Intensität durch Integration von (8):

$$E = \int E_{\mathrm{sec}}\,\mathrm{d}t = \frac{c}{\sin\chi \cdot k^3 a_1 a_2 a_3} \int J_0\,\mathrm{d}s\,\mathrm{d}t = \frac{c}{\omega \sin\chi\, k^3 a_1 a_2 a_3} \int \frac{J_0\,\mathrm{d}F}{\cos\varphi \cos\mu},$$

was genau mit dem Integral in (7) übereinstimmt. Solange die von KK bestrichene Fläche F die ganze Eintrittsöffnung G umfaßt, sind wir im Gebiet der in § 5 behandelten Abweichung von der Formel (4) (δ vergleichbar mit 1). Es kann aber auch der Fall eintreten, daß von KK nicht mehr die ganze Fläche G bestrichen wird. Dann ist $\delta > 1$ und E nicht mehr proportional der einfallenden Gesamtenergie. Wie die Anschauung unmittelbar zeigt, wird die Verweilzeit in solchen Fällen sehr groß (siehe den gestrichelten Kreis $K'K'$ der Fig. 2, der dem Werte $\tau_0 = 0$ entspricht), bleibt aber endlich. Nur wenn KK in einen Breitenkreis auf der Einheitskugel ausartet, verläßt er G während der Drehung überhaupt nicht; dies tritt beim schiefen Diagramm ein, wenn die Netzebene senkrecht auf der Drehachse steht und das Primärbündel zufällig unter dem Braggschen Winkel auftrifft. Dann bleibt die Netzebene während der ganzen Drehung in Interferenzstellung.

An Fig. 2 läßt sich auch eine Interferenzfunktion mit endlicher Linienbreite diskutieren; an Stelle des Kreises KK tritt dann eine Fläche (etwa eine Kugelzone).

7. Sekundärintensität in einer bestimmten Richtung. Die Formel (4) gilt nicht nur für die integrale Intensität, sondern auch für die in eine bestimmte Richtung σ, τ abgebeugte Intensität. Man hat zu diesem Zweck (5) zuerst nach α, φ, t zu integrieren und findet:

$$\mathrm{d}E = \frac{c}{k^3 a_1 a_2 a_3} \frac{J_0(\alpha, \varphi)}{\omega \cos\varphi \cos\sigma \sin(\tau - \alpha)} \mathrm{d}\Omega.$$

Wenn man vom Nullkreis genügend weit entfernt ist, gilt also: Innerhalb des sekundären Interferenzkegels ist die (zeitlich gemittelte) Intensität ein Abbild von $J_0(\alpha, \varphi)$ und konstant, wenn J_0 konstant ist. Der Abfall am Rande des Sekundärkegels kann aber nur behandelt werden, wenn man die Idealisierung von $f(A)$ als unendlich scharfe Zackenfunktion aufgibt. Mit dieser Intensitätsverteilung darf selbstverständlich nicht verwechselt werden die Schwärzung im Interferenzfleck (auf der photographischen Platte), wie dies manchmal geschieht; denn letztere ist nur dann ein Abbild des Sekundärkegels, wenn der Kristall unendlich klein ist.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität, November 1933.

Die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht.

Von **L. Vegard** in Oslo und **E. Tönsberg** in Tromsö.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1934.)

Auf Grundlage vergleichbarer Spektralaufnahmen für Nordlicht und für das in Tromsö auftretende möglichst nordlichtfreie Nachthimmellicht sind Intensitätsmessungen besonders im langwelligen Teil durchgeführt. Im Vergleich mit der grünen Nordlichtlinie sind einige Banden im Rot viel stärker im Nachthimmellicht als im Nordlicht, während die im Nordlicht auftretende Bande 5950 Å im Nachthimmel fehlt. Das Leuchten des Nachthimmels mit seinen großen Abweichungen vom Nordlicht stimmt mit der von Vegard früher gegebenen Deutung dieser Lichterscheinungen gut überein. Die relativen Intensitätsmessungen im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums umfassen auch die infraroten Banden.

§ 1. In Verbindung mit Untersuchungen über die Intensitätsvariationen im Spektrum des Nordlichtes an dem Nordlichtobservatorium in Tromsö haben wir im vorigen Jahre auch Spektralaufnahmen des Nachthimmellichtes gemacht, um die spektrale Intensitätsverteilung dieses Leuchtens mit derjenigen des Nordlichtes zu vergleichen.

Die Ergebnisse, welche wir in dieser Abhandlung mitteilen werden, beziehen sich auf Aufnahmen auf rot-empfindlichen Platten mit einem der kleinen lichtstarken Spektrographen, welche von einem von uns im Jahre 1922 gebaut wurden. Eine Beschreibung des Instruments findet man u. a. in einer kürzlich in „Geophys. Publ." veröffentlichten Arbeit[1]).

In der Tabelle 1 ist die Dispersion des Spektrographen für einige Wellenlängen angegeben:

Tabelle 1.

λ	$\frac{d\lambda}{ds}$ Å/mm
4000	121
5000	337
6000	665
7000	1100

Bei der Intensitätsuntersuchung kann man wesentlich zwei Ziele verfolgen:

1. die Bestimmung der relativen Intensitäten der verschiedenen Linien eines einzigen aufgenommenen Spektrums;

---

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932 (vgl. Fig. 3).

2. festzustellen, wie das Intensitätsverhältnis zweier Linien sich unter verschiedenen Verhältnissen ändern kann.

Die Methoden zur Lösung dieser beiden Aufgaben sind von einem von uns[1]) ausführlich behandelt worden. An dieser Stelle wollen wir nur folgendes hervorheben:

Bei der Lösung der ersten Aufgabe muß man mit dem benutzten Spektrographen eine Intensitätsskale von einer Lichtquelle bekannter spektraler Intensitätsverteilung auf der Platte mitphotographieren. Als Lichtquelle diente eine Glühlampe, deren Strom und Spannung auf Werte einreguliert werden, für welche die spektrale Intensitätsverteilung geeicht ist.

Mit wachsender Wellenlänge nimmt die Größe $\frac{\mathrm{d}\,I}{\mathrm{d}\,\lambda}$ sehr rasch zu, während die Dispersion schnell abnimmt. Dies hat zur Folge, daß die Intensität/Flächeneinheit auf der Platte $\left(\frac{\mathrm{d}\,I}{\mathrm{d}\,\lambda}\right)\left(\frac{\mathrm{d}\,\lambda}{\mathrm{d}\,s}\right)$ mit wachsender Wellenlänge so schnell wächst, daß die Schwärzung im langwelligen Teil (z. B. im Rot) ein recht scharfes Maximum bekommt, was für eine genaue Ausmessung ungünstig ist. Die Genauigkeit ist auch dadurch herabgesetzt, daß die verschiedenen Linien eine sehr verschiedene Intensität und entsprechend verschiedene Schwärzung haben. Diese Fehlerquelle tritt besonders hervor, wenn man die Intensität der starken grünen Linie im Nordlichtspektrum mit denjenigen der schwachen Linien im Rot und Grün vergleichen will.

Soll man dagegen die Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum mit derjenigen des Spektrums des Nachthimmellichtes vergleichen, so läßt sich die relative *Änderung* ohne Kenntnis der wirklichen relativen Intensität bestimmen, wenn man nur dafür sorgt, daß die zu vergleichenden Spektren und die Schwärzungsskale auf derselben Platte aufgenommen sind.

Wir bezeichnen die beiden Spektren mit I und II, und wollen die beiden Spektrallinien a und b vergleichen. Bezeichnet man die Intensität einer Linie mit I, so findet man:

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)_1 = \left(\frac{X_a}{X_b}\right)_1 \frac{\varphi_a\,(u'_a)}{\varphi_b\,(u'_b)}.$$

u ist die mit Hilfe des Photometers gemessene Schwärzung. $\varphi\,(u)$ ist die mit Hilfe der Schwärzungsskale bestimmte Schwärzungsfunktion (Schwärzungskurve). X ist eine Funktion der Wellenlänge, welche von dem Bau des Instruments und von der Empfindlichkeit der Platte abhängt.

---

[1]) L. Vegard, l. c. S. 30 und 31; vgl. auch Ann. d. Phys. **39**, 111, 1912.

Das Verhältnis $\frac{X_a}{X_b}$ kann man mit Hilfe des mitphotographierten Spektrums bekannter Intensitätsverteilung bestimmen, und man findet die wirkliche relative Intensität der beiden Linien. Für das zweite Spektrum hat man:

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)_{II} = \left(\frac{X_a}{X_b}\right)_{II} \frac{\varphi_a(u_a'')}{\varphi_b(u_b'')}.$$

Sind nun die beiden Spektren mit demselben Spektrographen, in genau derselben Einstellung, auf derselben Platte aufgenommen, so hat man:

$$\left(\frac{X_a}{X_b}\right)_{I} = \left(\frac{X_a}{X_b}\right)_{II}.$$

Will man die mögliche Änderung des Intensitätsverhältnisses untersuchen, so bildet man zweckmäßig das Doppelverhältnis $D = \frac{(I_a/I_b)_I}{(I_a/I_b)_{II}}$ und findet:

$$D = \frac{(I_a/I_b)_I}{(I_a/I_b)_{II}} = \frac{\varphi_a(u_a')\,\varphi_b(u_b'')}{\varphi_b(u_b')\,\varphi_a(u_a'')}.$$

Das Doppelverhältnis ist also von den X-Werten unabhängig und ist direkt aus den Photometerwerten (u) und mit Hilfe der Schwärzungskurven zu ermitteln. Gewöhnlich kann man die φ (u)-Werte genauer als die X-Werte finden. Die Bestimmung der Doppelverhältnisse läßt sich (wenigstens aus dem jetzt vorliegenden Material) mit größerer Genauigkeit als das Intensitätsverhältnis selbst durchführen.

Die Aufnahme der Schwärzungsskale wurde folgendermaßen gemacht: Ein Stutenfilter von Zeiss wurde gerade vor dem Spalt in üblicher Weise angebracht. Benutzt man das Stufenfilter bei der Aufnahme des Nordlichtspektrums und des Nachthimmellichtes, so hat man in den Spektren selber eine Intensitätsskale, welche für die Bestimmung des Doppelverhältnisses ausreicht. Wird hierzu noch eine Aufnahme durch das Stufenfilter mit einer Lichtquelle bekannter Intensitätsverteilung gemacht, so hat man prinzipiell die nötigen Mittel für die Bestimmung der relativen Intensität der Spektrallinien. Es empfiehlt sich jedoch, eine Reihe solcher Spektren mit Expositionszeiten im Verhältnis 1:2:4:8 aufzunehmen. Wenn wir dann die Schwarzschildsche Konstante p kennen, kann man die mit Hilfe des Stufengitters bestimmten Schwärzungskurven kontrollieren. Bei den benutzten Spektrographen bekommt man ein vielfach verkleinertes Bild des Stufenfilters auf der Platte. Die Stufen werden deshalb für genaue Photometrierung recht eng. Wir haben es deshalb als vorteilhaft gefunden, einfach eine „Zeitskale" mit Hilfe einer konstant gehaltenen Lichtquelle aufzunehmen.

Beschreibung der Aufnahmen.

§ 2. Für diese Untersuchungen spielt die Wahl und die Behandlung der photographischen Platte eine wichtige Rolle. Die Wahl muß sich nach dem zu untersuchenden Spektralgebiet richten. Weiter ist eine möglichst große Empfindlichkeit an sich wünschenswert, man muß aber immer darauf achten, daß man keine allzu intensive Grundschwärzung bekommt. Während des vorigen Jahres haben wir sowohl mit infraroten als auch panchromatischen Platten gearbeitet. Die Bestimmung der relativen Intensität des infraroten Nordlichtspektrums ist aber mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Erstens ist die Dispersion der lichtstarken Spektrographen im Infrarot äußerst gering, und zweitens ist es schwer, bei hochsensibilisierten Platten eine für Meßzwecke ungünstige Grundschwärzung zu vermeiden. Wir haben schon eine Anzahl von Nordlichtspektren im Infrarot mit Schwärzungsskale auf derselben Platte aufgenommen. Bei den Infrarotmessungen suchen wir noch die Schwärzungsverhältnisse zu verbessern, und die Meßergebnisse werden erst in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Für die Untersuchungen im roten Teil haben wir die Ilford hypersensitiv panchromatische Platte als sehr geeignet befunden. Sie verträgt eine Hypersensibilisierung mit Ammoniak, ohne schädlichen Schleier oder Grundschwärzung zu geben. Außerdem hat die Platte eine ziemlich gute Empfindlichkeit in Gelb, Grün und Blau, so daß man den ganzen sichtbaren Teil des Spektrums auf eine Aufnahme bekommen kann. Als Standard-Lichtquelle mit bekannter, spektraler Intensitätsverteilung benutzten wir eine von Philips hergestellte Glühlampe (Argenta). Die Eichung der Lampe wurde in liebenswürdiger Weise von Professor Ornstein in dem Utrechter Laboratorium besorgt. Eine kleinere Glühlampe, welche mit Hilfe der Argentalampe geeicht wurde, haben wir auch für die Schwärzungsskale verwendet.

Wir haben bis jetzt drei Platten aufgenommen, welche Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht mit den notwendigen Schwärzungsskalen auf derselben Platte enthalten. Diese Platten, die wir mit *A*, *B* und *C* bezeichnen, sind in Fig. 1 reproduziert.

Platte A vom 27. Oktober 1933. Sämtliche Spektren sind mit Stufenfilter aufgenommen. Das He-Spektrum Nr. 1 dient zur Orientierung in den kontinuierlichen Spektren der Schwärzungsskale, deren Spektren (Nr. 2, 3, 4) mit der kleinen Standardlampe und mit Expositionszeiten von 2, 1 und ½ Minuten aufgenommen sind. Spektrum Nr. 5 stammt von dem Nachthimmellicht. Während der Expositionszeit von $17^h\,30'$ bis

$22^h\,15'$ war es magnetisch sehr ruhig und kein Nordlicht, aber etwas Mondlicht sichtbar. Es wurde etwa 18^0 über den Horizont anvisiert. Spektrum Nr. 6 ist von $22^h\,15'$ bis $23^h\,40'$ gegen einen schwachen Bogen aufgenommen. Anvisierungshöhe etwa 15^0.

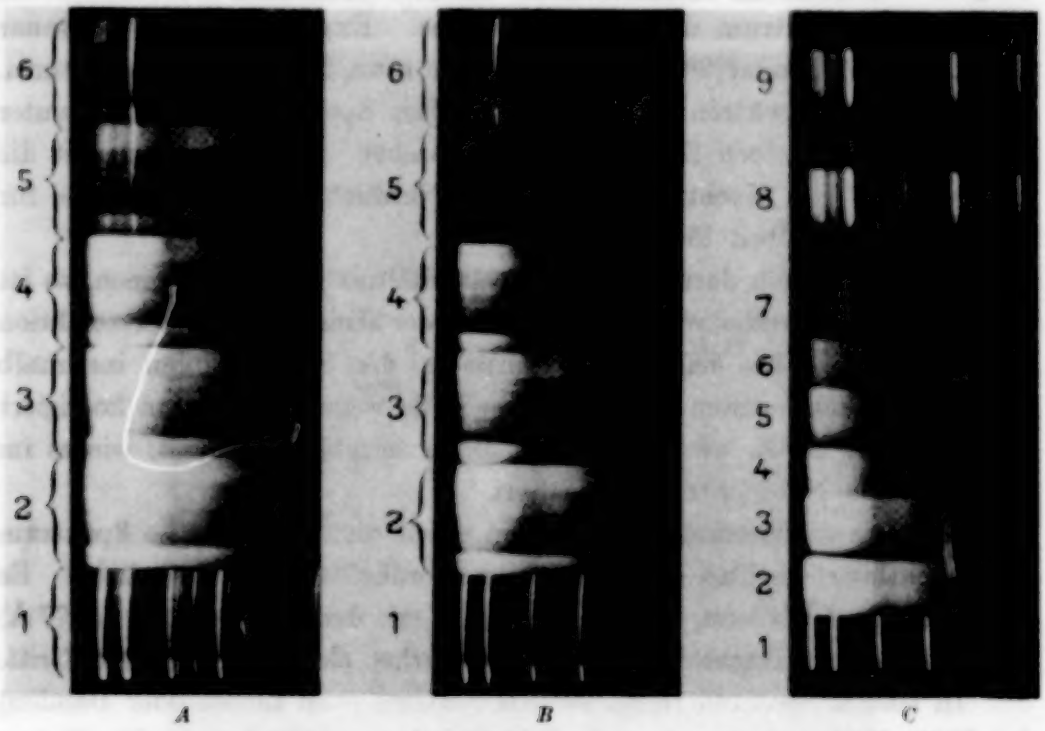


Fig. 1.

Platte B. Eingelegt in die Kassette am 8. Dezember, entwickelt am 12. Dezember 1933

Nr. 1. He-Spektrum.

Nr. 2, 3, 4. Schwärzungsskale mit Argentalampe und Expositionszeiten von 2, 1 und ½ Minuten.

Nr. 5. Spektrum des Nachthimmellichtes, am 8. Dezember von 17^h bis $24^h\,30'$ aufgenommen. Anvisierhöhe etwa 20^0. Magnetisch recht ruhig. Etwas Mondlicht.

Nr. 6. Spektrum von diffusem Nordlicht am 11. Dezember von 17^h bis 1^h aufgenommen. Anvisierhöhe etwa 18^0. Magnetische Unruhe.

Platte C. Eingelegt am 12. Januar und entwickelt am 15. Januar 1934. Die Spektren sind ohne Stufenfilter aufgenommen.

Nr. 1. He-Spektrum.

Nr. 2, 3, 4, 5. Spektren von der Argentalampe. Expositionszeiten 4, 2, 1, ½, ¼ Minuten.

Nr. 6. Spektrum des Nachthimmellichtes. Exponiert vom 12. Januar $17^h\,30'$ bis 13. Januar $1^h\,15'$. Anvisierhöhe etwa 45^0. Magnetisch recht ruhig.

Nr. 7. Spektrums des Nordlichtbogens am 14. Januar von 17 bis 21^h aufgenommen. Magnetisch Sturm.

Nr. 8. Spektrum des Nordlichtbogens. Exponiert vom 14. Januar $21^h\,00'$ bis 15. Januar $2^h\,00'$. Anvisierhöhe etwa 25^0. Magnetisch Sturm.

Sämtliche Spektren sind mit demselben Spektrographen und unter Verwendung derselben Spaltweite aufgenommen. Wenn möglich, ist die Anvisierhöhe von Nachthimmellicht und Nordlicht ungefähr dieselbe für Aufnahmen derselben Platte.

Handelt es sich darum, das Doppelverhältnis D zu bestimmen, so ist es hier nicht notwendig, wegen der Wirkung der atmosphärischen Extinktion zu korrigieren. Die relativen Intensitäten der Spektrallinien innerhalb eines Spektrums müssen aber in jedem Falle wegen Extinktion korrigiert werden. Das heißt, wir berechneten das Intensitätsverhältnis, wie es im Leuchten der Nordlichtregion existiert.

Aus den aufgenommenen Spektren sehen wir, daß das rote Spektrum des Nachthimmellichtes demjenigen des Nordlichtes sehr ähnlich ist. Es ist aber sehr auffallend, daß im Vergleich mit der grünen Linie (5577 Å) der rote Teil im Nachthimmellicht viel stärker als im Nordlicht auftritt.

In beiden Spektren treten scharfe Maxima (von Linien oder Banden) bei 5865, 6300 und eine etwas breitere Bande bei 6590 Å auf. Ein Unterschied besteht jedoch darin, daß für das Nordlichtspektrum neben dem ersten Maximum 5865 noch ein zweites bei 5990 vorhanden ist, während in dem Nachthimmellicht dies zweite Maximum fehlt. Wie früher gezeigt[1]), gehören diese beiden Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs an. Das Nachthimmellicht gibt demnach die erste positive Gruppe mit einer Intensitätsverteilung der Banden, welche von derjenigen des Nachthimmelspektrums verschieden ist.

Vergleich der Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht mit derjenigen des Nordlichtes.

§ 3. Die Schwärzung der Spektren wurde mit Hilfe eines Mollschen Registrierphotometers ausgewertet. Als Beispiel haben wir zwei solche Photogramme in Fig. 2 reproduziert. Die Kurve I entspricht dem Nordlichtspektrum B Nr. 6, die Kurve II dem Spektrum B Nr. 5 des Nacht-

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932; **10**, Nr. 4, 1933.

himmellichtes. Die große relative Intensitätsverschiebung der roten Banden gegenüber der grünen Nordlichtlinie fällt sofort ins Auge.

Bei dem Spektrum des Nachthimmellichtes ist besonders auf der Platte *A* eine gewisse Grundschwärzung vorhanden. Die entsprechenden Intensitätswerte sind dann von der Totalintensität abzuziehen.

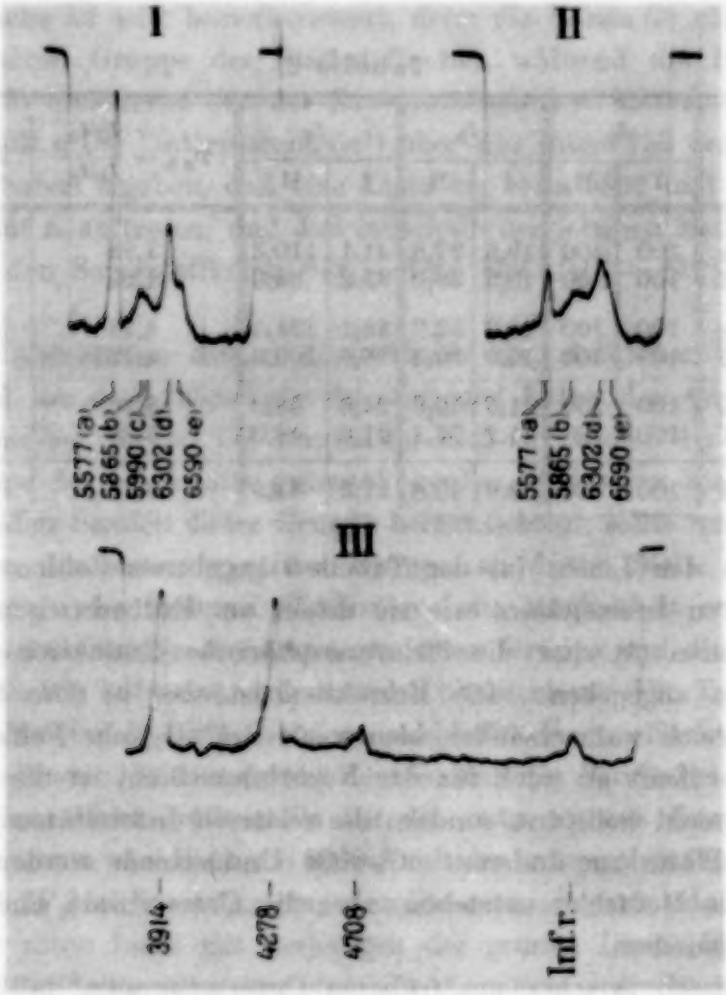


Fig. 2.

Für die Linien und Banden, welche bei den jetzigen Intensitätsmessungen in Betracht kommen, werden wir die folgenden Bezeichnungen einführen:

$$a' = 5240\,\text{Å}, \qquad c = 5990\,\text{Å},$$
$$a = 5577\,\text{Å}, \qquad d = 6300\,\text{Å},$$
$$b = 5865\,\text{Å}, \qquad e = 6590\,\text{Å}.$$

Das Nordlichtspektrum bezeichnen wir mit I, dasjenige des Nachthimmellichtes mit II.

Die Ergebnisse der Ausmessung, welche sich auf den Vergleich des Nordlichtes mit dem Nachthimmellicht beziehen, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. In allen Fällen beziehen sich die Intensitäten auf diejenige der grünen Nordlichtlinie, deren Intensität willkürlich gleich 100 gesetzt ist.

Tabelle 2.

Platten und Spektren		I_a		I_b		I_d		$D_{a\,b} = \frac{I_b/I_{a_{II}}}{I_b/I_{a_I}}$	$D_{a\,d} = \frac{I_d/I_{a_{II}}}{I_d/I_{a_I}}$
		I	II	I	II	I	II		
A	*u*	100	100	19,6	37,8	41,1	110,3	1,93	2,68
Nr. 5 u. 6	*K*	100	100	18,5	36,0	32.2	89,9	1,95	2,79
B	*u*	100	100	12,6	52.7	35,1	121,4	4,18	3,46
Nr. 5 u. 6	*K*	100	100	12,0	50,3	28,6	100,9	4,19	3,53
C	*u*	100	100	11,6	36,9	24,6	48,2	3,18	1,96
Nr. 7 u. 9	*K*	100	100	11,2	36,1	21,2	44,0	3,22	2,08
Mittel	*k*	100	100	13,9	40,8	27,3	81,3	3,12	2,80

Die in den Linien (*u*) der Tabelle 2 gegebenen Zahlen entsprechen den relativen Intensitäten, wie sie direkt am Erdboden gemessen sind. In den Linien (*k*) sind die für atmosphärische Extinktion korrigierten Intensitäten angegeben. Die Korrektion ist aber in dem betrachteten Spektralbereich wahrscheinlich kleiner als der mögliche Fehler. Sowohl für das Nordlicht als auch für das Nachthimmellicht ist die Intensitätsverteilung nicht konstant, sondern die relativen Intensitäten ändern sich von einer Platte zur anderen. Gewisse Unterschiede werden durch unvermeidliche Meßfehler entstehen, aber die Unterschiede sind wesentlich als reell anzusehen.

Wir wissen ja schon aus früheren Untersuchungen, daß die relative Stärke des roten Teiles des Nordlichtspektrums sehr bedeutenden Änderungen unterworfen ist, und daß die Stärke gewisser roter Banden oder Linien so groß sein kann, daß das Nordlicht rot erscheint. Auch für die Aufnahmen des Nachthimmellichtes sind Änderungen zu erwarten, und zwar wenigstens aus dem Grunde, weil es in der Nähe der Nordlichtzone schwer zu vermeiden ist, daß sich mit dem Nachthimmellicht etwas Nordlicht vermischt. Da die relative Stärke der roten Banden im Nordlicht viel schwächer ist, wird eine Vermischung mit Nordlicht nur bewirken, daß die relative Stärke des roten Spektrums herabgesetzt wird.

Die Werte der Doppelverhältnisse der beiden letzten Spalten der Tabelle 2 zeigen, daß die stärksten roten Banden (*b*) und (*d*) — mit der grünen Linie (*a*) verglichen — etwa zwei- bis dreimal stärker im Nachthimmellicht (II) als im gewöhnlichen Nordlicht (I) auftreten können. Die relative Verstärkung im Nachthimmellicht auf diesen Aufnahmen ist für die beiden roten Banden (*b*) und (*d*) von derselben Größenordnung. Diese Tatsache ist sehr bemerkenswert, denn die Bande (*b*) rührt von der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs her, während die Bande (oder die Linie) (*d*) annähernd mit der Sauerstofflinie $\lambda = 6300$ Å ($^1D_2 - {}^3P_2$) zusammenfällt. Die Untersuchungen[1]) über den roten Teil des Nordlichtspektrums haben ergeben, daß eine Linie bei etwa 6300 und eine zweite bei etwa 6365 Å auftreten, und daß innerhalb der jetzigen Meßfehler diese Linien mit den Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^3P_2$) bzw. ($^1D_2 - {}^3P_1$) zusammenfallen.

Einige Aufnahmen deuten aber darauf hin, daß diese Linien nicht einfach sind, sie sind vielmehr verbreitert und haben das Aussehen eines schmalen Bandes. In der Tat können sie auch als Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs gedeutet werden, und wenn man die sonst vorkommenden Banden dieser Gruppe berücksichtigt, sollte man erwarten, daß Banden der ersten positiven Gruppe an dieser Stelle auftreten[2]).

Es wird in der zitierten Abhandlung die Möglichkeit erwähnt, daß die betreffenden Banden der ersten positiven Gruppe und die Sauerstofflinien gleichzeitig auftreten und einander überdecken. Die Tatsache, daß nicht nur die Bande 5865, sondern auch 6300 Å im Nachthimmellicht verstärkt auftreten, könnte darauf deuten, daß die Bande bei $\lambda = 6300$ Å im Nachthimmellicht größtenteils auf die erste positive Gruppe zurückzuführen ist; denn wäre die Linie 6300 Å mit der entsprechenden Sauerstofflinie ($^1D_2 - {}^3P_2$) zu identifizieren, so sollte man erwarten, daß die Intensität dieser roten Linie mit derjenigen der grünen Linie (5577) parallel gehen würde. Sollte man trotzdem die Annahme aufrechterhalten, daß das starke Maximum im Spektrum des Nachthimmellichtes bei etwa 6300 Å wesentlich vom Sauerstoff herrührt, so zeigt die Verstärkung dieser Linie, daß die Anregung der grünen Nordlichtlinie (des $^1S_0$-Zustandes) und die Anregung des roten Tripletts ($^1D_2$-Zustand) auf zwei voneinander relativ unabhängige Prozesse zurückzuführen sein dürfen, falls die beiden Lichterscheinungen nicht sehr verschiedenen Höhen entsprechen, was jedoch unwahrscheinlich ist.

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932; **10**, Nr. 4, 1933; L. Vegard u. L. Harang, ebenda **10**, Nr. 5, 1933. — [2]) Vgl. L. Vegard u. L. Harang, l. c. S. 12.

Unter der Voraussetzung, daß die grüne Linie (5577) und die roten Linien (6302) und (6365) dem Sauerstoff zugehören, hat der eine von uns[1]) diejenigen Anregungsprozesse, welche mit dem sonstigen Charakter des Nordlichtspektrums verträglich sind, eingehend diskutiert. Er nimmt an, daß die Sauerstofflinie (5577) indirekt durch Stöße zweiter Art mit aktivem Stickstoff nach der folgenden Gleichung angeregt wird:

$$N_{ak} + O_2 = O + O\,I\,(^1S_0) + N_2 + \varepsilon.$$

ε ist der, übrigens sehr geringe, Energieüberschuß bei der Reaktion. Nach beendeter Emission der Linie (5577) wird das angeregte O-Atom in dem $^1D_2$-Zustand gelassen. Dieser Zustand müßte aber wegen der geringen Stärke der Linie 6300 größtenteils vor dem Übergang zum Grundzustand ($^3P_{012}$) und vor der entsprechenden Emission der roten Linien durch Stöße gestört werden.

Die große Verstärkung der Linie (6300) bei roten Nordlichtern vom Typus A wird durch einen zweiten Anregungsprozeß, welcher das Sauerstoffatom direkt in den $^1D_2$-Zustand überführt, erklärt. Dieser Anregungsprozeß besteht darin, daß das Stickstoffmolekül im metastabilen Zustand (Endzustand für die erste positive Gruppe) auf Ozon (O_3) nach der folgenden Gleichung reagiert:

$$N_2^A + O_3 = O_2 + O\,I\,(^1D_2) + N_2 + \varepsilon'.$$

In dieser Weise wird die Anregung der roten Sauerstofflinien erstens an die Konzentration der Stickstoffmoleküle im A-Zustand (N_2^A), zweitens an die Ozonkonzentration geknüpft.

Die Verbindung mit dem N_2^A-Zustand könnte erklären, daß im Nachthimmellicht die Intensität der Banden der ersten positiven Gruppe und diejenige des Maximums bei 6300 annähernd parallel gehen kann, selbst wenn dies Maximum wesentlich der Sauerstofflinie ($^1D_2 - {}^3P_2$) zuzuschreiben ist.

Wie schon in früheren Arbeiten erwähnt, gibt die Verbindung mit der Ozonkonzentration eine Erklärung für die Tatsache, daß die roten Nordlichter vom Typus A wesentlich in Jahren großer Sonnenfleckenhäufigkeit auftreten; denn die Variation der Ozonkonzentration scheint auch der Häufigkeit der Sonnenflecken zu folgen.

Wir müssen jedoch ausdrücklich betonen, daß wir noch nicht die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen so weit getrieben haben, daß wir mit Sicherheit feststellen können, inwieweit die „Linie" bei 6300,

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, Nr. 4, 47, 1933.

welche für die roten Nordlichter von Typus A verantwortlich ist, mit der erwähnten Sauerstofflinie oder mit einer Bande der ersten positiven Stickstoffgruppe zu identifizieren ist. Der eine von uns (Vegard) arbeitet zusammen mit Herrn L. Harang daran, die Wellenlängen der roten Linien mit größerer Genauigkeit zu bestimmen.

Wie in früheren Arbeiten[1]) erwähnt, beruht die Rotfärbung des unteren Randes der roten Nordlichter vom Typus B wahrscheinlich auf einer Verstärkung von Banden der ersten positiven Gruppe. Wir wissen aber noch nicht genau, welche Banden daran beteiligt sind. Wir sind jedoch überzeugt, daß die fortgesetzten Messungen der spektralen Intensitätsverteilung und ihre Änderungen für verschiedengefärbte Nordlichttypen und für das Nachthimmellicht wichtige Beiträge zur Deutung der Spektren dieser Lichterscheinungen geben werden.

Unabhängig von der Frage nach dem Ursprung des 6300-Maximums zeigen die in Tabelle 2 zusammengestellten Meßergebnisse, daß gewisse Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe, mit der grünen Linie verglichen, im Nachthimmel viel stärker als im Nordlicht vorhanden sind. Anders verhält es sich mit den Banden der negativen Stickstoffgruppe, welche im Nordlicht mit dominierender Stärke im kurzwelligen Teil des Spektrums auftreten. In den meisten unserer Aufnahmen des Nachthimmellichtes, wo die grüne Linie und die roten Banden recht stark sind, treten die negativen Banden überhaupt nicht auf. Die Nachthimmelspektren der Platten *B* und *C* zeigen keine negativen Banden, dagegen ist die Bande 4278 Å auf der Platte *A* beobachtbar. Es ist ja möglich, daß das Auftreten der negativen Banden auf einer Vermischung mit Nordlicht beruht.

Wir haben die Intensität von 4278 Å mit derjenigen der Nordlichtlinie für Nordlicht und Nachthimmellicht verglichen und finden für das Doppelverhältnis:

$$D_{(a,n)} = \frac{(I_n/I_a)_{II}}{(I_n/I_a)_I} = 0{,}48.$$

Die Bande 4278 ist hier mit (n) bezeichnet. Relativ zu der grünen Nordlichtlinie ist also die negative Bande doppelt so stark im Nordlicht, wie im Leuchten des Nachthimmels. Diese Ergebnisse können wir auch so aussprechen: Die Intensität der Banden der ersten positiven Gruppe ist, bezogen auf diejenige der negativen Banden, im Nachthimmellicht wenigstens mehr als sechsmal größer als im Nordlicht.

---

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, Nr. 4, 1933.

Wären die negativen Banden des Nachthimmelspektrums auf Nordlicht zurückzuführen, so würden die in Tabelle 2 gegebenen Doppelverhältnisse mit einem Faktor von etwa 2,1 zu multiplizieren sein.

Diese ausgesprochenen Unterschiede in der spektralen Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und im Nordlicht sind wesentlich auf Unterschiede in dem Erregungsvorgang zurückzuführen, denn die beiden Erscheinungen gehören den höchsten Atmosphärenschichten an. Die Erregungsprozesse, welche für das Nordlicht in Frage kommen, sind in früheren Arbeiten von einem von uns[1]) eingehend behandelt worden. In dieser Verbindung ist wesentlich, daß das Nordlicht primär durch elektrische Strahlen erregt ist. Die Intensitätsverteilung der verschiedenen Gruppen der Stickstoffbanden im Nordlicht entspricht mit großer Annäherung derjenigen, die wir beobachten, wenn Stickstoff durch schnelle elektrische Strahlen (z. B. Elektronenstrahlen von einigen tausend Volt) angeregt wird. Der Stickstoff, welcher durch die Strahlen aktiviert ist, wird durch Stöße zweiter Art die Erregung der grünen — und möglicherweise gewisser roter — Linien bewirken.

Das Nachthimmellicht dagegen hängt mit der auf der Tagesseite durch kurzwellige Sonnenstrahlung gebildeten Erdkorona zusammen. Durch die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht werden die Moleküle der höchsten Atmosphärenschichten ionisiert und aktiviert. Wegen der äußerst geringen Dichte gehen die Rekombinationsprozesse sehr langsam vor sich, und das Leuchten, welches diese Rekombinationsprozesse begleitet, beobachtet man als Leuchten in der Nacht (Nachthimmellicht).

Nach den Ergebnissen der Untersuchungen des Nordlichtspektrums besteht die oberste Grenze der Atmosphäre hauptsächlich aus Stickstoff, und es wäre dann zu erwarten, daß das Stickstoffspektrum im Nachthimmel gewisse Ähnlichkeiten mit demjenigen des aktiven Stickstoffs zeigen sollte. Nach den hier mitgeteilten Ergebnissen scheint dies auch der Fall zu sein. Bekanntlich ist das Spektrum des aktiven Stickstoffs dadurch gekennzeichnet, daß gewisse ausgewählte Banden der ersten positiven Gruppe mit dominierender Stärke auftreten, während die zweite positive und die erste negative Gruppe entweder fehlen oder äußerst schwach sind. *Dies ist gerade das, was wir für das Nachthimmellicht gefunden haben.*

Die stärksten Banden der ersten positiven Gruppe, die im Nachleuchten des Stickstoffs vorkommen, sind in der Tabelle 3 mitgeteilt[2]).

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, Nr. 4, 1933. — [2]) Die Zahlen sind einem Artikel von H. O. Kneser über den aktiven Stickstoff in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften", Bd. 8, entnommen.

Die zweite Spalte gibt die geschätzten Intensitäten, die dritte Spalte enthält die Schwingungsquantenzahlen des Übergangs und die letzte Spalte die beobachteten Maxima im Spektrum des Nachthimmellichtes.

Tabelle 3.

λ	Intensität	$v' - v''$	
6704 Å	4	5 — 3	
6624	6	6 — 4	6590 Å
6545	4	7 — 5	
6323 Å	6	10 — 8	
6252	10	11 — 9	6300 Å
6185	5	12 — 10	
5906 Å	2	9 — 6	
5855	6	10 — 7	5865 Å
5804	10	11 — 8	
5755	6	12 — 9	
5442 Å	2	10 — 6	
5407	8	11 — 7	
5375	5	12 — 8	

Die drei stärksten roten Maxima des Nachthimmellichtes fallen, wie wir sehen, in die drei Gebiete, wo die Banden maximaler Stärke im Stickstoffnachleuchten auftreten. Bei diesem Vergleich müssen wir uns daran erinnern, daß die einzelnen Banden verbreitert sind, und daß die nahe aneinanderliegenden Banden mit der verwendeten geringen Dispersion nicht getrennt auftreten würden. Wegen Überlagerungseffekten darf auch das Maximum der Gesamtbande nicht mit demjenigen einer der Teilbanden zusammenfallen. Wir müssen auch damit rechnen, daß die relative Intensität der Banden innerhalb einer Gruppe nicht für das Stickstoffleuchten unter allen Umständen invariant ist. Durch eine Änderung der Intensitätsverteilung wird sich die Lage des resultierenden Schwärzungsmaximums etwas verschieben können. Hierdurch erklärt sich vielleicht der Umstand, daß für die gelbe Bandengruppe das Intensitätsmaximum im Nachthimmellicht bei etwa 5865 Å liegt, während man nach den Intensitätsangaben für das Stickstoffnachleuchten erwarten sollte, daß das Maximum ungefähr die Lage der mittleren Teilbande (5804) habe.

Wir haben bis jetzt keine Banden im Grün bei etwa 5400 Å beobachtet. Dies läßt sich jedoch durch die geringe Intensität und relativ geringe Empfindlichkeit der Platte in diesem Bereich erklären. Dagegen haben wir kürzlich auf einer sehr starken Aufnahme eines Nordlicht-

spektrums eine sehr schwache Linie (oder Bande) mit einer Wellenlänge 5412 Å beobachtet. Dies Maximum ist wahrscheinlich durch die Bandengruppe bei 5407 Å (Quantübergang 11—7) verursacht.

Ist die hier vorgeschlagene Deutung der roten und gelben Banden des Nachthimmellichtes richtig, so würde das bedeuten, daß das Maximum bei 6300 Å mit Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs zu identifizieren ist. Treten gleichzeitig die Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^3P_{210}$) auf, so sind sie im Nachthimmellicht durch die Banden der ersten positiven Gruppe maskiert. Im Nordlichtspektrum, wo diese Banden relativ viel schwächer sind, können die Sauerstofflinien sich stärker geltend machen. Besonders bei größerer Dispersion ist zu erwarten, daß die Linien immer besser zum Vorschein kommen würden, denn die Banden werden dann breiter und ihre photographische Wirkung wird heruntergedrückt. Es ist deshalb wohl möglich, daß die Linien (6302) und (6365), welche früher[1]) mit den größeren Spektrographen aufgenommen sind, wesentlich aus Sauerstofflinien bestehen. Die Lage des Linienmaximums kann jedoch durch die überlagerten Banden beeinflußt werden, und hierdurch erklären sich vielleicht die Variationen, welche die Ergebnisse der Wellenlängenmessungen aufweisen.

Aus den bekannten Untersuchungen von Rayleigh[2]), Slipher[3]) und anderen[4]) wissen wir, daß das Spektrum des Nachthimmellichtes recht großen Änderungen unterworfen ist, und es ist zu erwarten, daß auch die relativen Intensitäten der hier untersuchten Banden sich bedeutend ändern können. In der Tat haben wir am 18. bis 19. Januar dieses Jahres eine Spektralaufnahme des Nachthimmellichtes mit Ilford hypersens. panchr. Platte gemacht, wo die Bande 6300 sehr stark auftritt, während die Bande bei 5865 kaum sichtbar ist. Diese Tatsache zeigt, daß im Nachthimmellicht gerade wie beim Nordlicht die Linie oder Bande 6300 Å verstärkt werden kann, ohne daß eine entsprechende Verstärkung der anderen roten Banden, z. B. 5865, gleichzeitig stattfindet.

In dieser Verbindung möchten wir betonen, daß unsere Messungen demjenigen Nachthimmellicht entsprechen, welches wir in der Nähe der Nordlichtzone an möglichst nordlichtfreien Nächten beobachten; dies Nachthimmelleuchten unterscheidet sich in sehr typischer Weise von dem

---

[1]) Vgl. L. Vegard u. L. Harang, l. c. — [2]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 117, 1924; **109**, 429, 1925; **119**, 11, 1928; **131**, 376, 1931. — [3]) V. M. Slipher, Lowel Observatory Obs. Circular 1931, Trans. Amer. Geophys. Union, 14th. annual meeting. April 27—29, 1933, S. 125. — [4]) K. R. Ramanathan u. J. V. Karandikar, Nature **132**, 749, 1933.

Nordlicht. Es bietet sich aber nun weiter die wichtige Frage dar, ob das in der Nähe der Nordlichtzone beobachtete Nachthimmellicht mit demjenigen in niedrigen Breiten wesentlich identisch ist, oder ob das Leuchten des Nachthimmels sich mit der Entfernung von der Nordlichtzone ändert. Für die Beantwortung dieser Frage beabsichtigen wir möglichst vergleichbare Spektren des Nachthimmellichtes für verschiedene Breiten aufzunehmen.

Bemerkungen zu den relativen Intensitäten im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums.

§ 4. Die relativen Intensitäten der Linien (*a*), (*b*) und (*d*) sind in der Tabelle 2 gegeben. Sie schwanken etwas in den einzelnen Fällen. Die durchschnittliche Verteilung, wie sie den drei untersuchten Platten entnommen wird, ist in der letzten Linie angegeben. Wenn man diese Zahlen beurteilen soll, muß man bedenken, daß das Maximum (*b*) und wahrscheinlich auch (*d*) nicht Spektrallinien, sondern Banden entsprechen. Jedes Maximum ist durch die Gesamtwirkung einer großen Zahl von Einzellinien entstanden. Charakterisiert man die Intensität einer Bande durch diejenige des Schwärzungsmaximums, so würde die gemessene relative Intensität der Banden mit vergrößerter Dispersion abnehmen. Nur die Grenzwerte, welche einer sehr großen und sehr kleinen Dispersion entsprechen, haben einen bestimmten Sinn.

Wenn bei sehr großer Dispersion die einzelnen Rotationslinien getrennt sind, können wir die relative Intensität jeder Linie messen, und dann haben die Zahlen eine wohldefinierte Bedeutung. Ist andererseits die Dispersion so gering, daß die Breite der ganzen Bande von derselben Größenordnung ist, wie die der abgebildeten Spaltbreite, so mißt man wenigstens annähernd die Gesamtintensität sämtlicher Rotationslinien einer Bande. Die letzte Bedingung ist bei den hier behandelten Aufnahmen der Banden der ersten positiven Gruppe im Nordlicht und im Leuchten des Nachthimmels annähernd erfüllt. Dasselbe gilt für unsere Aufnahmen der *P*-Zweige der ersten negativen und zweiten positiven Gruppe. Dagegen nimmt in der Tat die „scheinbare" Intensität der *R*-Zweige mit vergrößerter Dispersion und Verengerung des Spaltes bedeutend ab. Nur unter den erwähnten Voraussetzungen haben die für die Banden gefundenen relativen Intensitäten eine wohldefinierte Bedeutung.

Die Nordlichtaufnahmen Nr. 8 und 9 der Platte *c* geben die negativen Stickstoffbanden mit einer gut meßbaren Schwärzung. Das Spektrum 8 zeigt außerdem noch die zweite grüne Linie (oder Bande) (*a'*) mit der

Wellenlänge 5240 Å. Wir können deshalb hier die relative Intensität der zweiten grünen Linie messen. Um unsere Intensitätswerte im langwelligen Teil an die früher im kurzwelligen Teil gemessenen[1]) anzuknüpfen, haben wir auch die Intensität der 4708-Bande (*P*-Zweig) gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 mitgeteilt.

Tabelle 4.
Relative Intensitäten im Nordlicht.

Wellenlänge	Deutung	Direkt gemessen	Wegen Extinktion korrigiert
	Jetzige Messungen.		
Infrarote Bande:			
Max. 7800 Å	1. P. G.	66	47
6590 Å · *e*	1. P. G.	43	40
6302 Å · *d*	1. P. G. oder O I	30	28
5950 Å · *c*	1. P. G.	15	15
5865 Å · *b*	1. P. G.	13	13
5577 Å · *a*	O I oder N_1	100	100
5240 Å · *a'*	1. P. G. oder N_2	5,7	6,0
4708 Å	1. N. G.	4,1	4,7
	Frühere Messungen.		
4708 Å	1. N. G.	6,8	7,8
4652 Å	1. N. G.	4,1	4,6
4422 Å	N	2,8	3,4
4278 Å	1. N. G.	18,4	24,4
4239 Å	1. N. G.	4,2	5,9
4059 Å	2. P. G.	2,2	3,4
3999 Å	2. P. G.	2,4	3,7
3914 Å	1. N. G.	29,1	47,4
3805 Å	2. P. G.	2,6	4,9
3756 Å	—	2,2	4,2
3712 Å	—	1,3	2,4
3578 Å	—	4,2	9,8
3537 Å	—	2,0	4,9
3506 Å	—	0,9	2,2
3470 Å	—	0,7	2,0
3432 Å	—	0,7	2,0
3372 Å	—	0,7	2,0
3160 Å	—	1,3	5,6
3136 Å	—	0,7	3,4

Der Vollständigkeit halber haben wir noch eine am 28. November 1933 gemachte Aufnahme des infraroten Teiles des Nordlichtspektrums ausgemessen. Das Spektrum ist auf einer Platte (Agfa 700 bis 900 mμ) aufgenommen und zeigt die gewöhnlichen Infrarotbanden und die negativen Stickstoffbanden. Es ist zweckmäßig, die Infrarotbanden mit der Bande

[1]) L. Vegard, Geophys. Publ. 9, Nr. 11, 1932.

4708 Å zu vergleichen, indem sie ungefähr dieselbe Schwärzung aufweisen. Kurve III in Fig. 2 zeigt das nach Moll ausgewertete Spektrum. Die Platte enthält auch eine Schwärzungsskale, welche mit einer Lampe bekannter Intensitätsverteilung aufgenommen wurde.

Wie früher gezeigt[1]), liegen die stärksten Infrarotbanden bei 7870, 7730 und 7485 Å. Die Dispersion ist so gering, daß wir nicht die einzelnen Maxima, sondern nur die Intensität, welche der maximalen Schwärzung bei einer Wellenlänge von etwa 7800 Å entspricht, ausgemessen haben. Die relativen Intensitäten der beiden Banden sind in der Tabelle 4 angegeben. Die Gesamtintensität der stärksten Infrarotbanden im Nordlicht ist etwa zehnmal größer als diejenige des *P*-Zweiges der negativen Bande 4708 Å. In Tabelle 4 sind unten die Ergebnisse aus früheren[2]) Intensitätsmessungen hinzugefügt.

Zusammenfassung.

1. In dem Tromsö-Observatorium sind vergleichbare Spektralaufnahmen für Nordlicht und das dort auftretende Nachthimmellicht ausgeführt.

2. Eine Reihe von Aufnahmen auf Ilford hypersens. panchrom. Platten ist ausgemessen und hat folgendes ergeben:

Die roten Banden bei 6590, 6302 und 5865 Å treten im allgemeinen sowohl im Nordlicht als auch im Nachthimmellicht stark auf, aber mit der grünen Nordlichtlinie verglichen sind diese roten Banden im Nachthimmellicht zwei- bis dreimal stärker als im Nordlicht. Dagegen sind die negativen Stickstoffbanden im Nachthimmellicht im Verhältnis zu der grünen Linie viel schwächer als im Nordlicht. Die Unterschiede erklären sich durch die verschiedenen Anregungsprozesse der beiden Lichterscheinungen.

3. Die Bande 5950 Å, welche im Nordlicht stark auftritt, ist im Nachthimmellicht nicht nachweisbar.

4. Die roten Banden im Nachthimmellicht stimmen mit den Banden der ersten positiven Gruppe, die im Nachleuchten des Stickstoffs besonders stark auftreten, recht gut überein. Dies verträgt sich mit der Auffassung Vegards, daß das Nachthimmellicht als Nachwirkung der Erdkoronabildung anzusehen ist, und das gleichzeitige Auftreten der grünen Linie ist in gutem Einklang mit der früher gegebenen Erklärung,

[1]) L. Vegard und L. Harang, l. c. S. 6. — [2]) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, S. 41, 1932.

nach welcher diese Linie durch Anregung von Sauerstoff mittels aktiven Stickstoffs entsteht.

5. Die gleichzeitige Verstärkung der Bande 6302 Å und derjenigen Banden, welche mit Sicherheit der ersten positiven Gruppe angehören, deutet darauf, daß die Bande 6302 Å wenigstens teilweise mit einer Bande der ersten positiven Gruppe identisch ist. Es ist jedoch möglich, daß auch die Sauerstofflinien ($^1D_2 - {}^3P_{210}$) auftreten.

6. Eine Aufnahme eines Spektrums des Nachthimmellichtes ist erwähnt, auf welcher eine Linie oder Bande bei etwa 6300 Å mit erheblicher Stärke auftritt, während die Bande 5865 Å überhaupt fehlt.

7. Im langwelligen Teil des Nordlichtspektrums sind die relativen Intensitäten einiger der stärksten Linien und Banden gemessen. Diese Messungen umfassen auch die infraroten Banden und die sogenannte zweite grüne Linie. Die jetzigen und die älteren Ergebnisse der Intensitätsmessungen sind tabellarisch zusammengestellt.

Für wertvolle Hilfe bei der Ausmessung der Platten sind wir dem Herrn cand. S. Stensholt zu besonderem Dank verpflichtet.

Oslo und *Tromsö*, März 1934.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. V.[1]

Zeitliche Nachwirkung der Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Von **Karl Wendenburg** in Halle a. d. S.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1934.)

Es wird der Einfluß des Kristallquerschnitts, sowie der plastischen Verformungsvorgänge auf die Bewässerungsfestigkeit belastet abgelöster Steinsalzkristalle untersucht, ferner der Einfluß vorangegangener Ablösung unbelasteter Kristalle mit H_2O, $H_2SO_4 + 25\%$ SO_3 und NH_3 auf die Zerreißfestigkeit nach verschieden langer Wartezeit. Es zeigt sich, daß die gesteigerte Plastizität und Zugfestigkeit abgelöster Salzkristalle in erster Linie auf einen *Volumeneffekt des Lösungsmittels* (Einwanderung von Lösungsmittelmolekülen) zurückzuführen ist, unter Mitwirkung einer oberflächlichen Ausglättung der durch die plastischen Verformungsvorgänge immer wieder neu gebildeten Oberflächenstörungen.

§ 1. Aufgabe.

Die Ursachen der erhöhten Plastizität und Zugfestigkeit abgelöster Salzkristalle sind noch nicht ausreichend klargestellt. Man kann zunächst fragen, *ob die Lösungsmittelwirkung einen Oberflächen- oder einen Volumeneffekt darstellt* oder eine Vereinigung beider Möglichkeiten. Die Annahme eines *reinen Oberflächeneffektes* haben Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky, sowie Ewald und Polanyi zu begründen versucht[2]), unter der Voraussetzung, daß der unabgelöste Kristall im Zugversuch senkrecht zur Würfelebene keinerlei Plastizität besitze. Nach Joffé soll die Ablösung durch Beseitigung von Oberflächenrissen eine statische Festigkeitszunahme bewirken, sei es bis zur vollen Höhe der Bewässerungsfestigkeit, sei es bis zur Ermöglichung plastischer Verformung und anschließender Verfestigung. Nach Polanyi dagegen sollte die Berührung mit dem Lösungsmittel direkt zur Ermöglichung plastischer Verformung und Verfestigung führen durch Erniedrigung der oberhalb der Trockenzerreißgrenze gedachten Elastizitätsgrenze. Zunächst hat sich herausgestellt, daß die gemeinsame Voraussetzung beider Erklärungsversuche hinfällig

---

[1]) U. Heine, ZS. f. Phys. **68**, 591, 1931 (Ablösungsversuche an NaCl und KCl in ruhendem Wasserspiegel); E. Rexer, ebenda **72**, 613, 1931 (Einfluß verschiedener Lösungsmittel und ihrer Ablösungsformen); G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932 (Orientierungsabhängigkeit der Zugfestigkeit trockener und bewässerter Steinsalzkristalle); K. H. Dommerich, ebenda **80**, 242, 1933 (Plastizitätsbeginn gleichmäßig abgelöster Steinsalzstäbchen). — [2]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; A. Joffé u. M. A. Lewitzky, ebenda **31**, 576, 1925; W. Ewald u. M. Polanyi, ebenda **28**, 29, 1924; **31**, 746, 1925.

ist, indem die Salzkristalle auch im unabgelösten Zustande für Zug senkrecht zur Würfelebene deutliche Plastizität besitzen[1]), womit überdies der von Joffé angenommene Einfluß der Beseitigung statisch wirksamer Oberflächenrisse gegenstandslos wird[2]). Der Polanyische Erklärungsversuch wird durch die weitere Feststellung widerlegt, daß die Streckgrenzen (und damit a fortiori die tiefer gelegenen Elastizitätsgrenzen) für trockenes und bewässertes Salz miteinander übereinstimmen[3]). Die Gleichheit des Verformungsmechanismus von trockenem und abgelöstem Salz ist weiterhin bis in alle wesentlichen Einzelheiten nachgewiesen worden[4]). Es kommt demnach nur auf das *Verständnis der quantitativen Verschiedenheiten von Plastizität und Verfestigungsfähigkeit* an, die durch Ablösung hervorgerufen werden können.

Die Annahme eines *Volumeneffektes der Ablösung durch Eindringen von Lösungsmittel in das Kristallinnere* ist von Smekal zugrunde gelegt worden[5]). Die Aufnahme von Wasser durch Steinsalzkristalle wurde indirekt durch Leitfähigkeitsmessungen wahrscheinlich gemacht[6]), neuerdings durch Barnes auf direktem spektroskopischem Wege sichergestellt[7]).

---

[1]) A. Smekal u. F. Blank, Phys. ZS. **31**, 229, 1930; F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930. — [2]) Vgl. U. Heine, a. a. O. — [3]) K. H. Dommerich, a. a. O.; G. F. Sperling, a. a. O.; ferner jüngst N. Davidenkow und M. Classen-Nekludowa, Phys. ZS. d. Sow.-Union **4**, 25, 1933. — Bei der Kritik an der Feststellung dieser Gleichheit durch E. Orowan, ZS. f. Phys. **86**, 195, 1933, sind die Veröffentlichungen von Dommerich und Davidenkow-Classen-Nekludowa unerwähnt geblieben; die Kritik (S. 209) ist hinfällig, da ihre Voraussetzungen nicht zutreffen. Der von Sperling angestellte Vergleich der Streckgrenzen von trockenem und von abgelöstem und kurz getrocknetem Salz ist schlüssig, da die von Orowan geleugnete Bewässerungsnachwirkung tatsächlich vorhanden war. Das gleiche gilt von der Ermittlung von Bewässerungs-Streckgrenzen aus optischen Dehnungsmessungen, da erstere von den benutzten optischen Vergrößerungen (622- bzw. 4680fach bei Sperling) unabhängig erhalten waren und diese Unabhängigkeit bei Dommerich (1050- bis 140000fache Vergrößerung) sogar zu einer guten Bestätigung des Schubspannungsgesetzes angewendet werden konnte. Die Versuche von Davidenkow-Classen-Nekludowa haben schließlich eine unabhängige Bestätigung der zuerst genannten Ergebnisse von Sperling erbracht, wobei die Streckgrenzen von trockenem und ungetrocknetem Steinsalz verglichen wurden, was wegen des Fehlens einer Bewässerungsnachwirkung bei dem dort benutzten Steinsalz von Wichtigkeit ist. — [4]) G. F. Sperling, a. a. O.; K. H. Dommerich, a. a. O. — [5]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931; Naturwiss. **16**, 743, 1045, 1928. — [6]) F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; A. Smekal, a. a. O. — Ein von E. Schmid und O. Vaupel, ZS. f. Phys. **62**, 311, 1930, mitgeteilter Ritzhärteeffekt an bewässertem Steinsalz ist nach N. Davidenkow u. M. Classen-Nekludowa (a. a. O.) unsicher. — [7]) R. B. Barnes, Phys. Rev. **44**, 898, 1933; **43**, 82, 1933; Naturwiss. **21**, 193, 1933.

Der Nachweis des eingedrungenen Wassers ist jedoch noch keineswegs gleichbedeutend mit dem einer ursächlichen Beziehung zu den abnormen Plastizitätseigenschaften des abgelösten Kristallmaterials[1]). Als weitere mögliche Ursachen kommen nach Smekal in Betracht: eine Abhängigkeit der Plastizität vom Kristallquerschnitt durch Erzeugung verschieden grober Störungen der Gleitebenen an der Kristalloberfläche, sowie eine Beseitigung *derartiger* Oberflächenstörungen durch die Ablösung[1]). Wenn sämtliche genannten Möglichkeiten zugleich wirksam wären, hätte man die Bewässerungsplastizität offenbar auf eine *Überlagerung von Volumen- und Oberflächeneffekten* zurückzuführen.

Die vorliegende Arbeit wurde im wesentlichen zur Überprüfung dieser Möglichkeiten angestellt. Sie zerfällt demnach in drei Teilaufgaben.

A. Ein Einfluß des Kristallquerschnitts auf Plastizität und Zerreißfestigkeit ist für *unbehandeltes* Kristallmaterial bisher nicht festgestellt. Nach Joffé und Lewitzky (0,13 bis 0,88 mm²) sowie nach Rexer (0,25 bis 22 mm²) ist die Trockenfestigkeit von Steinsalzspaltstäbchen bis zu einer Dicke von 0,5 mm herab unveränderlich[2]). *Vorbehandelte* Kristalle — getemperte oder in flüssigem Steinsalz abgeschmolzene Spaltstäbchen — zeigen demgegenüber eine deutliche Zunahme der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Kristallquerschnitt[3]). Da die Ablösung eine Vorbehandlung des Kristallmaterials, verbunden mit der Herstellung zumeist sehr kleiner Stäbchenquerschnitte darstellt, konnte die hohe Bewässerungsfestigkeit mit einer ähnlichen Querschnittsabhängigkeit zusammenhängen. Ein derartiger Effekt schien nach Versuchen von Schmid und Vaupel vorzuliegen, doch haben Heine und Sperling festgestellt, daß die Bewässerungsfestigkeit von der Größe des Reißquerschnitts unabhängig ist[4]). Dies wird im folgenden für besonders kleine Ausgangsquerschnitte überprüft (§ 2b), zugleich mit einer neuerlichen Feststellung des Einflusses solcher Querschnittsgrößen auf die Trockenfestigkeit (§ 2a).

B. Zur Feststellung, ob die Bewässerungsfestigkeit durch Störungen beeinflußt wird, die in Verbindung mit der Gleitebenenbetätigung entstehen, wurde der Einfluß plastischer Trockenvorverformung (§ 3a) sowie einer Veränderung der Belastungsgeschwindigkeit (§ 3b) untersucht.

---

[1]) A. Smekal, Naturwiss. **21**, 268, 1933; Phys. Rev. **43**, 366, 1933. — [2]) A. Joffé und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925; E. Rexer, ebenda **75**, 777, 1932, § 1. — [3]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932, § 1; E. Jenckel, ZS. f. Elektrochem. **38**, 569, 1932. — [4]) E. Schmid und O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929; U. Heine, a. a. O.; G. F. Sperling, a. a. O.

Schließlich ergab sich ein direkter Weg zur Beurteilung der Tragweite der durch die Ablösung bewirkten Glättung der Kristalloberfläche auf die Zerreißfestigkeit (§ 4b).

C. Zur Unterscheidung von Oberflächen- und Volumeneffekten ist es am einfachsten, die *zeitliche Nachwirkung der Ablösung auf die Festigkeitseigenschaften* heranzuziehen. Eine derartige Nachwirkung haben Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky für belastet abgelöste, Joffé und Lewitzky, sowie Schmid und Vaupel für unbelastet abgelöste Steinsalzstäbchen festgestellt[1]), wogegen Ewald und Polanyi sowie Davidenkow und Classen-Nekludowa dies nicht beobachteten[2]). Die Abwesenheit von Nachwirkungseffekten würde den Lösungsmitteleinfluß als reine Oberflächenwirkung wahrscheinlich machen können. Um dies endgültig klarzustellen, wurde die *zeitliche Nachwirkung der Ablösung auf die Festigkeitseigenschaften unbelastet abgelöster Steinsalzstäbchen* systematisch untersucht und, da andere Lösungsmittel als Wasser gleichfalls Plastizitäts- und Festigkeitssteigerungen ergeben hatten[3]), *für verschiedene Lösungsmittel* bestimmt (§ 4a).

§ 2. Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit.

a) Trockenversuche. Im Anschluß an die bereits erwähnten diesbezüglichen Versuche von Rexer wurde die *Trockenzerreißfestigkeit ungetemperter Steinsalzspaltstäbchen bis zu möglichst kleinen Querschnitten* hinab für Zug senkrecht zur Würfelebene bestimmt, wobei wie von Rexer in *keinem* Falle eine Querschnittsabhängigkeit gefunden wurde. Bezüglich der Versuchsanordnung darf auf die früheren Mitteilungen dieser Veröffentlichungsreihe verwiesen werden. An dem auch für die folgenden Vergleichsversuche benutzten Steinsalz von Bachmut (Nr. 11) ergaben 25 Versuche mit Stäbchenquerschnitten zwischen 0,384 und 1,81 mm^2 eine mittlere Zerreißfestigkeit von $570 \pm 40\ g/mm^2$; 10 Versuche an Stäbchen des gleichen Kristallblockes mit Querschnitten zwischen 1 und 10 mm^2 zeigten nach Blank $582 \pm 28\ g/mm^2$ [4]). Querschnittsänderung im Verhältnis 1 : 25 ergibt somit *innerhalb der Fehlergrenzen konstante Trockenzerreißfestigkeit.*

---

[1]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, a. a. O.; A. Joffé u. M. A. Lewitzky, a. a. O.; E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929, S. 325f. — [2]) W. Ewald u. M. Polanyi, a. a. O.; N. Davidenkow und M. Classen-Nekludowa, a. a. O., § 3. — [3]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **72**, 613, 1931. — [4]) F. Blank, a. a. O., Tabelle 3 auf S. 735.

Entsprechende Versuche wurden an Spaltstäbchen mit Querschnitten zwischen 0,430 und 9,65 mm² angestellt, die 10 Stunden bei 600° C *getempert* waren. Fig. 1 zeigt als Ergebnis eine starke allgemeine Zunahme der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Querschnitt, die somit wie bei Rexer als Folge der Vorbehandlung anzusehen ist[1]).

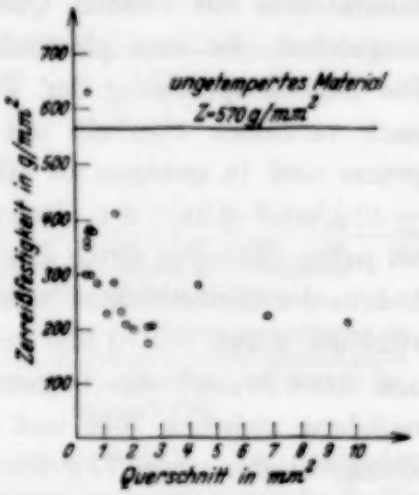


Fig. 1. Querschnittsunabhängigkeit der Zerreißfestigkeit für unvorbehandeltes Kristallmaterial. Querschnittsabhängigkeit für getemperte Würfelspaltstäbchen. Bachmuter Steinsalz.

b) Bewässerungsversuche. Zur Bestimmung des Einflusses der Größe des Ausgangsquerschnitts auf die Bewässerungsfestigkeit für den eben besprochenen Bereich von kleinen Stäbchenquerschnitten wurden *ungetemperte* Spaltstäbchen des Bachmuter Steinsalzes in der von Heine benutzten Bewässerungsanordnung mit einer *konstanten Belastung* von 72 g untersucht. Es zeigte sich, daß weder die Ausgangsquerschnitte (0,42 bis 1,41 mm²) noch die Reißquerschnitte (0,00738 bis 0,01537 mm²) von Einfluß auf die mittlere Bewässerungs-Zerreißnormalspannung zur Würfelreißebene [6260 ± 1012 g/mm² aus 26 Versuchen[2])] sind, was mit den älteren Ergebnissen von Heine und Sperling für größere Ausgangsquerschnitte übereinstimmt.

In Verbindung mit den später zu besprechenden Versuchen an *unbelastet und gleichmäßig abgelösten* Spaltstäbchen von synthetischem Steinsalzmaterial (§ 4) wurde festgestellt, daß deren Festigkeitseigenschaften von der Größe der Ablösungsquerschnitte (0,1 bis 0,6 mm²) gleichfalls unabhängig sind.

---

[1]) Einige (polarisationsoptische) Streckgrenzenbestimmungen an den *getemperten* Stäbchen (Belastungsgeschwindigkeit 5 g/mm² . sec) zeigten eine ziemlich erhebliche Zunahme der Streckgrenze mit abnehmendem Kristallquerschnitt, wogegen Rexer im allgemeinen keine Veränderung fand, Blank jedoch Anzeichen für eine Abnahme der Streckgrenze (Beginn der Translationsstreifung an der Stäbchenoberfläche) mit dem Kristallquerschnitt. Diese Unterschiede sind offenbar mit den Verschiedenheiten der benutzten Kristallarten natürlicher Herkunft in Verbindung zu bringen und dürften verschwinden, wenn anstatt der Streckgrenzen eine (photochemische) Bestimmung der Elastizitätsgrenzen vorgenommen worden wäre. — [2]) Bei den Mittelbildungen dieser Arbeit sind, um eine Vorstellung von dem großen Streubereich der Daten zu geben, sämtliche Versuchswerte zugrunde gelegt. Beschränkt man sich mit Heine auf die nahe den Höchstwerten gelegene Häufungsstelle der Einzelwerte, so erhält man im obigen Falle 7021 ± 403 g/mm² aus 15 Einzelwerten.

§ 3. Bewässerungsfestigkeit und Verformung.

a) Einfluß von Trocken-Vorverformung. Die im vorigen Abschnitt besprochenen Bewässerungsversuche an ungetemperten Bachmuter Steinsalzstäbchen mit kleinen Querschnitten wurden nunmehr auf Stäbchen ausgedehnt, die eine plastische Trocken-Vorverformung erlitten hatten. Die Zugbeanspruchung der Vorverformung betrug 530 g/mm², lag demnach verläßlich oberhalb der zu rund 500 g/mm² bestimmten Streckgrenze und in genügender Nähe der Trocken-Zerreißfestigkeit von 570 ± 40 g/mm² (§ 2a); der Nachweis plastischer Verformung wurde überdies bei jedem Stäbchen durch das Vorhandensein doppelbrechender Rhombendodekaeder-Gleitschichten sichergestellt. Die Ausgangsquerschnitte lagen zwischen 0,248 und 1,610 mm², die Endquerschnitte zwischen 0,00849 und 0,01483 mm², die Bewässerungs-Zerreißnormalspannung zur Würfelreißebene zwischen 7650 und 4660 g/mm², für die gleiche konstante Ablösungsbelastung von 72 g wie bei den vorverformungsfreien Bewässerungsversuchen (§ 2b). Der Mittelwert der Bewässerungs-Zerreißnormalspannung aus 19 Versuchen ergab sich zu 5830 ± 1000 g/mm², gegenüber dem früheren Mittel 6260 ± 1012 g/mm², so daß innerhalb der allerdings beträchtlichen Schwankungsbereiche kein sicherer Einfluß der Trockenvorverformung festzustellen ist.

Eine zweite Versuchsreihe an Staßfurter Steinsalzstäbchen mit Querschnitten zwischen 2,35 und 5,96 mm² bzw. 2,53 und 6,73 mm² ergab ohne bzw. mit Trockenvorverformung viel näher beieinander liegende Mittelwerte, 5009 ± 1115 bzw. 4927 ± 1180 g/mm². Die Trockenfestigkeit dieses Kristallmaterials war zu 479 ± 16 g/mm² erhalten worden, die Vorverformungen wurden oberhalb der Streckgrenze von rund 420 g/mm², zwischen 436 und 463 g/mm² gewählt.

b) Einfluß der Ablösungs- bzw. Belastungsgeschwindigkeit. Bei der Ablösung belasteter Kristalle ist die jeweils wirkende Zugspannung durch das Verhältnis der konstanten Last (72 g) zum jeweiligen kleinsten Ablösungsquerschnitt bestimmt, die maßgebliche Belastungsgeschwindigkeit demnach durch die Ablösungsgeschwindigkeit. Um den Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die Bewässerungsfestigkeit kennenzulernen, wurden die Ergebnisse von Ablösungsversuchen mit reinem, destilliertem Wasser verglichen mit solchen in $^1/_{10}$ n- und 3 n-Salzlösungen. Für diese Versuchsreihe und alle folgenden wurden aus der Schmelze gezogene synthetische Steinsalzkristalle mit einer Trockenfestigkeit senkrecht zur Würfelebene von 287 ± 10 g/mm² benutzt; bei den damit angestellten Bewässerungsversuchen wurden Ausgangsquerschnitte zwischen 1 und

2,5 mm² gewählt. Die mittleren Bewässerungs-Zerreißnormalspannungen aus je 25 Einzelversuchen sind in Tabelle 1 und Fig. 2 wiedergegeben. Sie zeigen einen deutlichen, außerhalb der Schwankungsbereiche gelegenen Anstieg mit abnehmender Lösungsgeschwindigkeit und daher auch mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit. Die Zunahme des mittleren Reißwinkels (Tabelle 1), d. h. der Abweichung der Würfelreißebenen von der Ausgangslage senkrecht zur Zugrichtung, spricht für eine *zunehmende Begünstigung der Verformung bei abnehmender Belastungsgeschwindigkeit.* Die gefundene *Zunahme der Bewässerungs-Zerreißnormalspannung* wird dadurch *als Verfestigungserscheinung* gekennzeichnet, gleich dem entsprechenden Verhalten im Trockenversuch[1]).

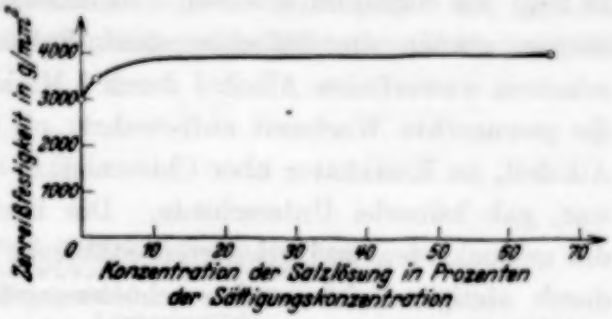


Fig. 2. Abhängigkeit der Bewässerungsfestigkeit belastet abgelöster synthetischer Steinsalzkristalle von der Anfangskonzentration des Salzes im Lösungsmittel.

Tabelle 1.

Einfluß der Ablösungsgeschwindigkeit auf die Bewässerungs-Zerreißnormalspannung belastet abgelöster synthetischer Steinsalzkristalle.

Zug senkrecht zur Würfelebene, Belastung 72 g.

Lösungsmittel	Destilliertes Wasser	$^1/_{10}$ n-Lösung	3 n-Lösung
Mittlere Bewässerungs-Zerreißnormalspannung senkrecht zur Würfelebene in g/mm²	3046 ± 595	3512 ± 756	4039 ± 806
Mittlerer Reißwinkel	17°	21°	24°

§ 4. Zeitliche Nachwirkung bei belastungsfreier Ablösung.

a) Zeiteffekt verschiedener Lösungsmittel. Zur Untersuchung der zeitlichen Nachwirkungseffekte der Ablösung wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich *unbelastet* abgelöste Spaltstäbchen aus *synthetischem* Steinsalzmaterial benutzt. Die Stäbchen wurden zunächst in zur Zerreißvorrichtung passende Aluminiumfassungen mit Siegellack zentriert ein-

[1]) Das Verhalten im Trockenversuch wurde geprüft bei G. F. Sperling, a. a. O., § 3 (natürliches Steinsalz) und H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 472, 1932, Tabelle 5 (synthetisches Steinsalz); vgl. ferner eine demnächst an dieser Stelle erscheinende Arbeit von D. Mahnke.

gekittet und in senkrechter Lage durch langsames Drehen im Lösungsmittel verformungsfrei und über die ganze Länge *gleichmäßig*[1]) abgelöst, wobei sich die Verschiedenheiten der benutzten Ablösungsgrade (70 bis 99,5%) als *einflußlos* erwiesen. Unmittelbar nach Beendigung der Ablösung wurden die Stäbchen samt Fassungen in jedesmal erneuertem, reinstem wasserfreien Alkohol durch 1 Minute getrocknet und hierauf für die gewünschte Wartezeit aufbewahrt; ob die Aufbewahrung in frischem Alkohol, im Exsikkator über Chlorcalcium oder an der Zimmerluft erfolgt war, gab keinerlei Unterschiede. Die Bestimmung der Zerreißfestigkeit der getrockneten und gelagerten Stäbchen erfolgte in der üblichen Weise durch stetige, knick- und erschütterungsfreie Belastungssteigerung mit einer Belastungsgeschwindigkeit von etwa 30 bis 70 g/mm² · sec. Die Querschnitte der abgelösten Stäbchen lagen zwischen 0,02 und 1,4 mm² und waren ohne Einfluß auf die Zerreißfestigkeiten.

Als Lösungsmittel dienten destilliertes Wasser, rauchende Schwefelsäure und wasserfreies flüssiges Ammoniak[2]). In den ersten beiden Fällen wurde wie bei allen übrigen Versuchen dieser Arbeit bei Zimmertemperatur gearbeitet, im flüssigen Ammoniak betrug die Temperatur — 34° C[3]); es ist beabsichtigt, die letzteren Versuche in einer Druckbombe auch für Zimmertemperatur durchzuführen.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 und Fig. 3 wiedergegeben. Man sieht, daß für Wasser und Schwefelsäure eine *erhebliche zeitliche Nachwirkung der Ablösung* vorliegt, die *für beide Lösungsmittel deutlich verschieden* ist; bei Ammoniak tritt, möglicherweise bedingt durch die tiefe Ablösungstemperatur, nur ein viel schwächerer Effekt auf[4]). Außer den mitgeteilten wurden noch Einzelversuche mit bedeutend längeren Wartezeiten (bis zu 10 Tagen) angestellt, die den 2 Stunden-Werten gegen-

---

[1]) Dieses Verfahren zur Herstellung *gleichmäßig* abgelöster Stäbchen ist erheblich einfacher als das von K. H. Dommerich (a. a. O.) benutzte der Drehung in waagerechter Lage, sowie das senkrechte Ablösungsverfahren mit oszillierendem Flüssigkeitsspiegel von L. Piatti, Nuovo Cim. **9**, 102, 1932; ZS. f. Phys. **77**, 401, 1932. Die Verformungsfreiheit während des Drehens im Lösungsmittel war durch das geringe Gewicht der unteren Stäbchenfassung (1,8 g) sichergestellt. — [2]) Für die leihweise Überlassung einer Ammoniakbombe sind wir Herrn Prof. Dr. C. A. Rojahn, Direktor des pharmazeutischen Instituts der Universität, zu großem Dank verpflichtet. — [3]) Vgl. dazu die Löslichkeitsangaben von G. Patscheke, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 340, 1933. — [4]) Immerhin sind auch hier einzelne ebenso hohe Festigkeitswerte aufgetreten wie bei den übrigen Lösungsmitteln, z. B. 1800 und 1110 g/mm² (Wartezeit Null), 1170 g/mm² (Wartezeit 15 Minuten), so daß bei Ammoniak einfach ein sehr rascher Abfall der Ablösungsnachwirkung vorliegen könnte.

über keine weiteren Festigkeitsabnahmen erkennen ließen, so daß hier eine *bestimmte stationäre „Restfestigkeit"* erreicht wird, die für alle drei Lösungsmittel im wesentlichen übereinzustimmen scheint. Neben den „Restfestigkeiten" traten mehrfach auch hohe Einzelwerte auf, von der gleichen Größe wie die Zerreißfestigkeiten der Wartezeit Null; beispiels-

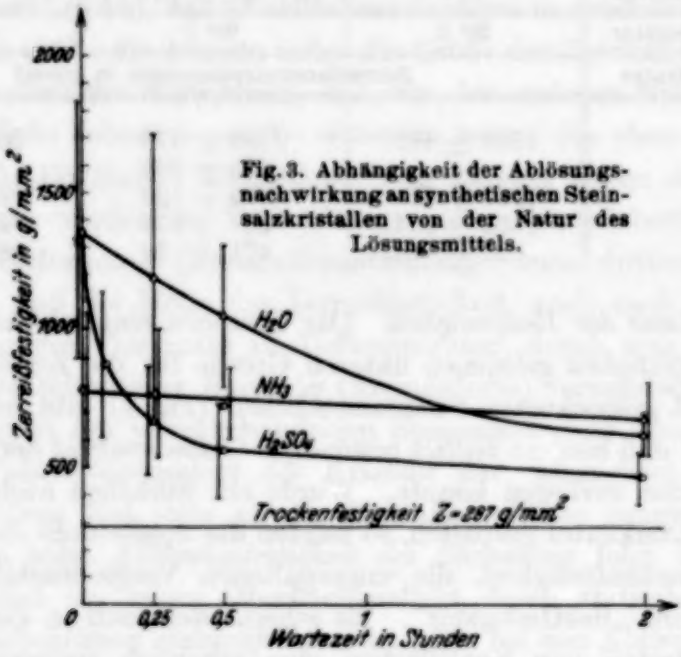


Fig. 3. Abhängigkeit der Ablösungsnachwirkung an synthetischen Steinsalzkristallen von der Natur des Lösungsmittels.

weise ergab ein mit Wasser abgelöstes Stäbchen nach 8,5-stündiger Wartezeit 1460 g/mm², ein anderes nach 5 Tagen 1440 g/mm². In derartigen Sonderfällen scheint demnach die Ablösungswirkung unabhängig von der Zeit fortbestehen zu können. Ein Fehlen jeder Ablösungswirkung konnte dagegen am benutzten synthetischen Steinsalz unter 200 Versuchen in keinem einzigen Falle beobachtet werden[1]).

[1]) Die entgegenstehenden Feststellungen von W. Ewald u. M. Polanyi (ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924, vier Versuche auf S. 46), sowie N. Davidenkow u. M. Classen-Nekludowa (a. a. O., § 3, sechs Versuche auf S. 36, Tabelle 7) sind wenig zahlreich und deswegen nicht sehr überzeugend, weil die ersteren Autoren offenbar nur geringe Ablösungsgrade, die letzteren dagegen verhältnismäßig lange Wartezeiten (30 bis 120 Minuten) angewendet haben. Indes besteht die Möglichkeit, daß das zeitliche Absinken der Ablösungsnachwirkung von der besonderen Fehlstruktur des Kristallmaterials abhängig ist und bei den Kristallarten natürlicher Entstehung, welche die genannten Autoren benutzt haben, ein sehr rasches Absinken vorgelegen hat. Jedenfalls haben Versuche von Herrn J. Roeber im hiesigen Institut, die als VII. Mitteilung dieser Arbeitenreihe erscheinen sollen, an einem natürlichen, verhältnismäßig stark verfestigten Kristallmaterial nur eine geringe Bewässerungsnachwirkung unbelastet abgelöster Stäbchen feststellen können.

Tabelle 2.
Zerreißnormalspannung unbelastet abgelöster und durch 1 Minute in absolutem Alkohol getrockneter synthetischer Steinsalzkristalle in Abhängigkeit von Wartezeit und Lösungsmittel.
Zug senkrecht zur Würfelebene.

Lösungsmittel:	H_2O	$H_2SO_4 + 25\%\ SO_3$	NH_3
Temperatur:	20° C	20° C	− 34° C
Wartezeit in Minuten	Zerreißnormalspannungen in g/mm²		
0	1369 ± 462	1369 ± 478	788 ± 278
5	—	871 ± 268	—
15	1202 ± 525	674 ± 198	767 ± 243
30	1052 ± 264	569 ± 174	722 ± 134
120	627 ± 79	471 ± 94	687 ± 134

b) Zur Natur der Restfestigkeit. Das Bestehen einer *oberhalb der normalen Trockenfestigkeit* gelegenen unteren Grenze für die Zerreißfestigkeit abgelöster und getrockneter Steinsalzstäbchen (Fig. 3) gibt zu der Vermutung Anlaß, daß hier ein *zeitlich beständiger Glättungseffekt* der abgelösten Kristalloberfläche vorliegen könnte. Wurde ein Stäbchen nach 10tägiger Wartezeit im Exsikkator gespalten, so zeigten die Spaltstücke die niedrigen Werte der Trockenfestigkeit, die ungespaltenen Vergleichsstäbchen hingegen die höhere „Restfestigkeit". Es scheint demnach in der Tat, daß mit dem Auftreten von Spaltflächen eine erheblich geringere Zerreißfestigkeit verbunden ist als mit den geglätteten Ablösungsflächen[1]), in Übereinstimmung damit, daß das Spalten stets von geringen plastischen Verformungswirkungen begleitet ist.

§ 5. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Aus den vorstehend berichteten Resultaten ergeben sich zunächst für die *Zerreißfestigkeit unabgelöster Steinsalzkristalle* zwei Folgerungen grundsätzlichen Interesses. Die erneut bestätigte Unabhängigkeit der Zerreißfestigkeit *unvorbehandelter* Steinsalzstäbchen vom Kristallquerschnitt zwischen 0,384 und 10 mm² (§ 2a) schließt endgültig die kürzlich wieder versuchte[2]) Annahme aus, daß der bekannte Unterschied zwischen tat-

[1]) Vgl. dazu die von N. Davidenkow u. M. Classen-Nekludowa (a. a. O., § 2) gemachte Feststellung, daß Stäbchen mit teilweise vor Ablösung geschützter Oberfläche bei belasteter Ablösung ihres Kristallmaterials gleichwohl nur die Trockenfestigkeitswerte aufwiesen. Wahrscheinlich ist dieses Ergebnis jedoch hauptsächlich durch den Umstand bedingt, daß jede durchlaufende Gleitebene auch unbenetzte Kristallteile durchsetzen müßte, wodurch eine Plastizitätssteigerung für den gesamten Kristall ausgeschlossen wird. — [2]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **86**, 195, 1933.

sächlicher Festigkeit und Idealgitterfestigkeit auf das Vorhandensein einzelner Griffithscher Oberflächenrisse zurückzuführen sei; die Tiefe derartiger Risse müßte bei Steinsalz 0,5 mm betragen, was mit den Querschnittsabmessungen $0{,}6 \times 0{,}6\ mm^2$ der dünnsten hier untersuchten Stäbchen fraglos unvereinbar ist. Andererseits zeigt das Verhalten der „Restfestigkeit" (§ 4b), daß Oberflächenstörungen unzweifelhaft vorhanden und wirksam sind. Sie können indes die Größe der Zerreißfestigkeit nicht als alleinige Ursache bestimmen, wie das bei anderen Stoffen in weitgehendem Maße zutreffen mag[1]): einerseits wegen des eben festgestellten Versagens Griffithscher Einzelrisse; zum zweiten wegen der schließlich sogar sichtbar werdenden Veränderungen der Kristalloberflächen durch plastische Verformung (Translationsstreifung); zum dritten infolge des Nachweises, daß die Höhe der Zerreißfestigkeit, auch nach weitgehender Ausschaltung der Plastizität in Tieftemperatur, durch eine Zunahme *im Kristallinnern befindlicher Baufehler* (Fremdatome) vermindert wird[2]). Die Zerreißfestigkeit des unvorbehandelten Steinsalzes stellt demnach wesentlich eine *Volumeneigenschaft des Kristalls* dar, wenngleich Beginn und Ort des Reißens fast stets an der Kristalloberfläche gelegen[3]) sind.

Für die hohe *Ablösungsfestigkeit des Steinsalzes* folgt daraus erneut (vgl. § 1), daß ein reiner Oberflächeneffekt durch statische Beseitigung von Oberflächenrissen auszuschließen ist. Die bei den Ablösungsversuchen erhaltenen Ergebnisse zeigen jedenfalls, daß die Ablösungsfestigkeit keine Abhängigkeit vom Ausgangs- oder Ablösungsquerschnitt besitzt (§ 2b, 4a) und hier nicht als ein Effekt der Querschnittsverminderung durch die Ablösung aufzufassen ist. Somit ist insbesondere auch den Verformungsvorgängen während der Ablösung kein Querschnittseffekt zuzuschreiben. Der Einfluß einer Trocken-Vorverformung (§ 3a) sowie einer Veränderung der Belastungsgeschwindigkeit (§ 3b) zeigt vielmehr durchaus die gleiche Beschaffenheit wie bei den normalen Verformungsvorgängen ohne Ablösung.

Die wesentlichen Züge der Ablösungswirkungen sind nach den vorstehenden Ergebnissen primär unabhängig von den Verformungsvorgängen,

---

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933 (Glimmer); H. Siemann, noch unveröffentlichte Versuche (Gips). Die Mitwirkung innerer Baufehler am Reißvorgang dieser Stoffe ergibt sich am einfachsten aus den Unvollkommenheiten ihrer Spaltflächen; vgl. für Glimmer z. B. R. Marcelin, Ann. de phys. **10**, 189, 1918; W. N. Bond, Phil. Mag. **16**, 410, 1933. — [2]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **83**, 317, 1933; A. Smekal, ebenda **83**, 313, 1933; Phys. ZS. **34**, 633, 1933. — [3]) Vgl. für Alkalihalogenide: H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932; W. Schütze, ebenda **76**, 135, 1932, besonders S. 143.

wie die zeitliche Trennung dieser beiden Faktoren in den Festigkeitsversuchen mit unbelastet abgelösten Kristallen (§ 4) dartut. Die Tatsache eines *Fortbestehens der Ablösungswirkung* nach vollkommener Trocknung der Kristalloberfläche beweist unmittelbar, daß *ein Volumeneffekt* vorliegt, da diese zeitliche Nachwirkung für verschiedene Lösungsmittel *verschieden* ist; ohne diese Verschiedenheit hätte allenfalls eine zeitliche Neubildung von Oberflächenrissen auf der geglätteten Kristalloberfläche angenommen werden können, die somit, wenn überhaupt vorhanden, keinen nennenswerten Einfluß besitzt.

Nachdem dieser Volumeneffekt während der Ablösung im *unbelasteten* Kristall eintritt, scheint dafür nur ein *Eindringen des Lösungsmittels*, wenigstens in oberflächennahe Kristallteile, in Betracht zu kommen. Für Wasser ist dieses Eindringen durch die eingangs erwähnten Versuche von Quittner und Smekal sowie von Barnes sichergestellt, für flüssiges Ammoniak mag das gleiche zutreffen, bei $H_2SO_4 + 25\% SO_3$ müßte ein Eindringen von SO_2 oder SO_3 angenommen werden, was ähnlich wie bei Barnes auf spektroskopischem Wege zu prüfen wäre[1]). Jedenfalls ist bekannt, daß Steinsalz H_2O, SO_2 und NH_3 zu *adsorbieren* vermag[2]). Die Dipolmomente dieser Moleküle nehmen in der angegebenen Reihenfolge ab[3]), d. h. in der gleichen Reihenfolge, mit der die Geschwindigkeit des zeitlichen Absinkens der Lösungsmittelnachwirkung ansteigt (Fig. 3), mit der also ein Wiederauswandern aus dem Kristallinnern nach Trocknung der Kristalloberfläche zu vermuten wäre. Es scheint daraufhin also durchaus möglich, den Volumeneffekt bei unbelasteter Ablösung mit *Adsorptionswirkungen der in das Kristallinnere eingedrungenen Lösungsmittelmoleküle* in Verbindung zu bringen.

Bekanntlich haben die bisherigen Versuche, einen Einfluß gesättigter Salzlösung auf unbelastete Steinsalzkristalle aufzufinden, keinen Erfolg gehabt). Der Schluß, daß in den Kristall eindringendes Lösungsmittel daselbst gesättigte Lösung bilden und *deswegen* keine Plastizitäts-

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Naturwiss. **21**, 268, 1933; Phys. Rev. **43**, 366, 1933. — [2]) Für H_2O und SO_2 vgl. F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928. — [3]) Vgl. dazu die Messungen von M. Rona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919, wo diese drei Stoffe in der gleichen Apparatur geprüft worden sind. — [4]) Unveröffentlichte Beobachtungen von W. Metag haben für synthetische Kristalle aus reinstem Steinsalzmaterial (De Haen, Nr. 196) die Unveränderlichkeit der Zerreißfestigkeit nach tagelangem Aufenthalt in gesättigter Salzlösung innerhalb weniger Prozente sichergestellt.

beeinflussung hervorrufen könne[1]), ist offenbar nicht zutreffend und durch die obigen Versuchsergebnisse widerlegt. Ein *Eindringen von Lösungsmittelmolekülen aus gesättigter Lösung in das Kristallinnere* ist bisher *nicht* nachgewiesen. Wenn *nur der Ablösungsvorgang* ein Eindringen möglich machen sollte, wäre die bisher beobachtbare Wirkungslosigkeit gesättigter Lösung in einfacher Weise aufgeklärt.

Bei der Ablösung *belasteter* Kristalle treten zu den eben besprochenen Ablösungswirkungen getrockneter Kristalle die dauernde Berührung mit dem Lösungsmittel, sowie die Betätigung der Plastizitätseigenschaften des Kristalls hinzu. Die dabei erzielten Ablösungsfestigkeiten sind im allgemeinen *größer* als die Festigkeiten unbelastet abgelöster Kristalle ohne Wartezeit, aber stets von der gleichen Größenordnung[2]). Soweit dafür nicht nur triviale Verschiedenheiten der wirkenden Belastungsgeschwindigkeiten maßgebend sind[3]), dürfte eine Steigerung des eben besprochenen Lösungseinflusses durch die Betätigung der Plastizität ausscheiden, da die Ablösungsgeschwindigkeit des Steinsalzes von der Belastung merklich unabhängig ist. Für reelle Verschiedenheiten der beiden Ablösungsfestigkeiten sollten daher nur Oberflächenwirkungen maßgebend sein. Hier kommt vor allem die *Beseitigung der während der Verformung immer wieder neu gebildeten Oberflächenstörungen* durch den Ablösungsvorgang in Betracht, zumal ein Glättungseffekt jedenfalls in Verbindung mit der Restfestigkeit nachgewiesen ist (§ 4b). Die weitere Möglichkeit einer Herabsetzung der Oberflächenenergie des Kristalls durch das Lösungsmittel wird noch durch besondere Versuche zu prüfen sein. Das Bestehen eines derartigen, individuellen Lösungsmitteleinflusses braucht keineswegs in Widerspruch zu stehen mit der Übereinstimmung der Ablösungsfestigkeit belastet abgelöster Kristalle für verschiedene Lösungsmittel[4]); letztere könnten sehr wohl in individueller Weise (Tabelle 2) Verformung und Verfestigung des Kristalls fördern, bis eine vom Lösungsmittel unabhängige obere Grenze der Verfestigbarkeit erreicht und überschritten wird. — Gegenüber den genannten Oberflächenwirkungen bleibt als Haupteinfluß auch bei den belastet abgelösten Kristallen der oben durch individuelles zeitliches Abklingen gekennzeichnete Volumeneffekt der Lösungsmittel maßgebend.

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **86**, 195, 1933, §§ 14 bis 15. — [2]) Vgl. E. Schmid und O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929, S. 325f.; L. Piatti, a. a. O.; K. H. Dommerich, a. a. O., § 3A, Tabelle 1. — [3]) Siehe auch G. F. Sperling, a. a. O. § 8. — [4]) Ein derartiger Widerspruch ist von E. Orowan, ZS. f. Phys. **86**, 195, 1933, §§ 14 bis 15, ohne zulänglichen Grund behauptet worden.

§ 6. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst gezeigt, daß sowohl die Trockenzugfestigkeit als auch die Bewässerungsfestigkeit von Steinsalzkristallen bis zu sehr geringen Querschnittsgrößen herab vom Querschnitt unabhängig ist.

Trockenvorverformung der Kristalle bleibt ohne sicheren Einfluß auf die Bewässerungsfestigkeit.

Veränderung der Belastungsgeschwindigkeit wirkt im Bewässerungsversuch qualitativ wie im Trockenversuch.

Zur Unterscheidung von Lösungsmittelwirkung und Plastizitätswirkungen wird die Zerreißfestigkeit unbelastet abgelöster und hierauf oberflächlich getrockneter Kristalle bestimmt und für die Lösungsmittel H_2O, $H_2SO_4 + 25\% SO_3$, sowie NH_3 in Abhängigkeit von der „Wartezeit" im getrockneten Zustande verfolgt. Es ist ausnahmslos eine Nachwirkung der Ablösung vorhanden, die mit der Zeit abklingt und nach zweistündiger Wartezeit einen unveränderlich fortbestehenden Resteffekt ergibt.

Das zeitliche Abklingen der Ablösungsnachwirkung erfolgt bei den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden, woraus auf das Bestehen einer (wahrscheinlich auf oberflächennahe Schichten beschränkten) Volumenwirkung der Lösungsmittel geschlossen wird. Die zeitliche Abstufung der Lösungsmittelnachwirkung entspricht jener der Adsorbierbarkeit bzw. der Dipolmomente der voraussichtlich in den Kristall eindringenden Fremdmoleküle (H_2O, SO_2, NH_3).

Herrn Prof. A. Smekal bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Hilfe bei der kritischen Auswertung der Versuchsergebnisse zu großem Dank verpflichtet.

Halle a. d. Saale, Institut für theoretische Physik, Februar 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Über den Mechanismus der positiven Säule der Glimmentladung in Argon.

Von **Otto Groos** in Dresden.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1934.)

Das Beobachtungsmaterial für eine Theorie der positiven Säule der Glimmentladung ist trotz zahlreicher Messungen lückenhaft und meist unzuverlässig. Es werden deshalb in sorgfältig gereinigtem Argon das Längsfeld, die Trägerdichten, der Wandstrom und die Elektronentemperatur vom Beginn einer Glühkathodenentladung bei etwa 10^{-4} Tor bis zum Einsetzen der sichtbar kontrahierten Säule bei einigen Tor gemessen. Die Ergebnisse bestätigen in dem vergleichbaren Druckgebiet die Messungen Seeligers. In dem bisher nicht untersuchten Gebiet der kleinen Drucke (l = 0,1 bis 0,0001 Tor) wird ein zweites Minimum des Gradienten gefunden. Für die gefundene komplizierte Abhängigkeit des Gradienten von der freien Weglänge wird eine Erklärung gegeben, die sehr gut mit dem übrigen experimentellen Befund übereinstimmt. Der nach der Langmuirschen Plasmatheorie berechnete Wandstrom stimmt für die verschiedenen Druckgebiete (lange, mittlere und kurze freie Weglänge) gut mit den gemessenen Werten überein.

1. Meßmethoden und Korrekturen.

1. Aufbau. Eine Glühkathode wurde genommen, um bei möglichst niedrigen Drucken und Stromstärken arbeiten zu können.

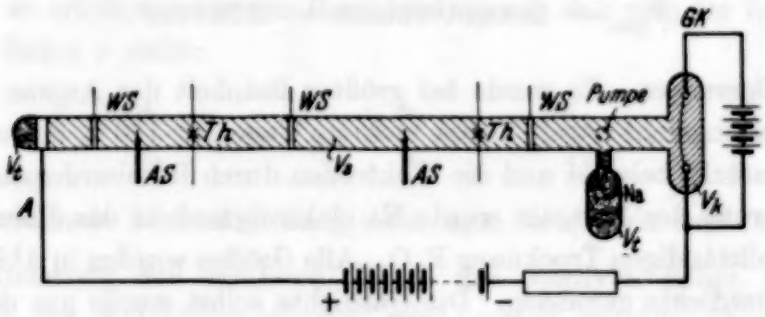


Fig. 1.

WS = Wandsonde: Ring $D_a = 19$ mm, $D_i = 18$ mm, Breite 2 mm, Fläche $F = 1{,}13$ cm².

AS = Axialsonde = Zylindersonde: $D_a = 0{,}02$ cm, $l = 4{,}6$ mm, $F = 0{,}029$ cm².

GK = Glühkathode: Bariumoxyd-Nickelband.

Th = Thermoelement: Platin-Platiniridium $5 \cdot 10^{-2}$ mm Durchmesser mit Glasschutzrohr.

Volumen: *Rohr 1.*

V_s = Säulenvolumen = 660 cm³,
V_k = Kathodenraum = 100 cm³,
V_+ = Totvolumen = 205 cm³,
$V_{ges.}$ = Gesamtvolumen = 965 cm³.

Länge: $L = 236$ cm,
Länge der positiven Säule: $L_s = 220$ „ ,
Durchmesser: $D_i = 19{,}5$ mm.

Rohr 2.

Aufbau wie Rohr 1.

Durchmesser: $D_i = 78$ cm,
Länge: $L = 285$ „ ,
Länge der positiven Säule: $L_s = 272$ „ .

Volumen:

V_s = Säulenvolumen = 12900 cm³,
V_k = Kathodenraum = 350 „ ,
V_+ = Totvolumen = 530 „ ,
$V_{ges.}$ = Gesamtvolumen = 13780 cm³.

2. Allgemeines. Es wurde bei größter Reinheit des Argons gemessen. Das Entladungsrohr wurde zuerst mehrere Tage mit 150% der maximalen Meßstromstärke belastet und die Elektroden durch Bombardement entgast. Zur Getterung der Restgase wurde Na elektrolytisch in das Rohr gebracht und zur vollständigen Trocknung P_2O_5. Alle Größen wurden in Abhängigkeit von der Gasdichte gemessen. Die Gasdichte selbst wurde aus dem Druck und der mit Thermoelementen bestimmten mittleren Raumtemperatur der positiven Säule berechnet. Die beim Einschalten einer Entladung eintretende Änderung der mittleren Dichte betrug jedoch nie mehr als 5% im engen und 1% im weiten Rohr, da nach dem Vorbild von Seeliger[1])

[1]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. **15**, 300, 1932.

das Volumen der positiven Säule möglichst groß und alle anderen Räume, Pumpleitungen usw. auf ein Minimum gebracht wurden.

Dann wird die Dichteänderung (nach Seeliger):

$$\frac{d_s}{d_0} = \frac{V_{ges.}}{V_s + T_s \sum \frac{V_i}{T_i}}. \tag{1}$$

d_s = Dichte der Säule bei Entladung,
d_0 = Dichte der Säule ohne Entladung,
$V_{ges.}$ = Gesamtvolumen = 965 cm³,
V_s = Säulenvolumen = 660 cm³,
V_i = Totvolumen,
a) Kathodenraum = 100 cm³,
b) Leitungen = 205 cm³,
T_s = mittlere Temperatur der Säule,
T_i = mittlere Temperatur der Totvolumina.

T_k, die mittlere Kathodenraumtemperatur, wurde manometrisch bestimmt = 435° K. Der Kathodenraum war ziemlich genau definiert = 100 cm³ groß. Zur Bestimmung von T_k wird der Druck bei kalter und bei heißer Kathode gemessen. Setzt man

$$T_k = \frac{p_k}{p_0} \cdot \frac{d_s}{d_0} \cdot T_0 \tag{2}$$

in (1) ein, so erhält man unter Berücksichtigung, daß nun der Index k an Stelle des Index s steht:

$$\frac{d_k}{d_0} \cdot V_k = V_{ges.} - \frac{p_k}{p_0} \cdot T_0 \cdot \sum \frac{V_i}{T_i}. \tag{3}$$

Die so berechnete Dichteänderung setzt man in (2) ein und erhält T_k.

Die Änderung der mittleren Dichte der positiven Säule, die beim Einschalten der Entladung eintritt, wird, soweit sie 1% überschreitet, berücksichtigt.

Die Spannung wurde mit statischem Voltmeter an gewöhnlichen Sonden gemessen. Eine Änderung des Gradienten längs der Säule konnte nicht festgestellt werden. Die Betriebsspannung lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 2600 Volt.

II. Meßergebnisse.

1. Rohr 1.

a) *Abhängigkeit von der Dichte* (siehe Fig. 2).

Tabelle 1.

p_0 Tor	d_s/d_0	J_a mA	i_a mA/cm²	E Volt/cm	prop. $1/l$ Tor
		1. Meßreihe:			
1,78	1,01	100	33	1,15	1,80
2,35	1,01	100	33	1,10	2,37
3,10	1,00	100	33	1,12	3,12
4,70	1,00	100	33	1,18	4,70
5,50	1,00	100	33	1,30	5,50
7,00	1,00	100	33	1,53	7,00
7,40	1,00	100	33	1,54	7,40
10,00	0,99	100	33	1,84	9,90
12,70	0,98	100	33	2,14	12,5
17,50	0,97	100	33	2,55	17,0
23,10	0,96	100	33	2,87	22,5
		2. Meßreihe:			
1,64	1,01	100	33	1,15	1,65
0,49	1,01	100	33	1,57	—
0,26	1,01	100	33	1,81	0,26
0,15	—	100	33	1,88	—
0,002 70	—	100	33	0,80	—
0,001 28	—	100	33	0,67	—
0,000 99	—	100	33	0,94	—
		3. Meßreihe:			
1,660	—	100	33	1,15	—
1,230	—	100	33	1,22	—
0,840	—	100	33	1,39	—
0,535	—	100	33	1,58	—
0,216	—	100	33	1,83	—
0,096	—	100	33	1,88	—
0,040	—	100	33	1,76	—
0,004 00	—	100	33	0,87	—
0,002 35	—	100	33	0,75	—
0,000 85	—	100	33	1,09	—
0,000 60	—	100	33	1,46	—

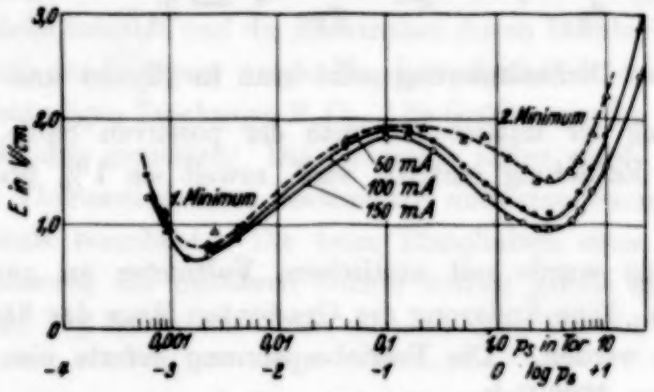


Fig. 2.

p_0 Tor	J_a mA	E Volt/cm	$1/l$ Tor	J_a mA	E Volt/cm	$1/l$ Tor
			1. Meßreihe:			
1,78	150	1,01	1,78	50	1,51	1,81
2,35	150	0,96	2,35	50	1,42	2,39
3,10	150	0,95	3,10	50	1,44	3,14
4,70	150	1,04	4,70	50	1,49	4,70
5,50	150	1,13	3,50	50	1,60	5,50
7,00	150	1,31	6,80	50	1,85	7,00
7,40	150	1,31	7,20	50	1,88	7,40
10,0	150	1,57	9,70	50	2,42	10,0
12,7	150	1,79	12,30	50	2,92	12,5
17,5	150	2,05	16,60	50	3,57	17,0
23,1	150	2,40	21,70	50	4,21	22,2
			2. Meßreihe:			
1,64	150	1,00	1,64	50	1,50	1,68
0,49	150	1,45	—	50	1,80	—
0,26	150	1,71	—	50	—	0,26
0,15	150	1,83	—	50	1,88	—
0,002 70	150	0,82	—	50	0,94	—
0,001 28	150	0,68	—	50	0,70	—
0,000 99	150	0,94	—	50	0,94	—
			3. Meßreihe:			
1,660	150	1,00	—	50	1,51	—
1,230	150	1,05	—	50	1,64	—
0,840	150	1,15	—	50	1,86	—
0,535	150	1,38	—	50	1,83	—
0,216	150	1,72	—	50	1,93	—
0,096	150	1,83	—	50	1,91	—
0,040	150	1,73	—	50	1,79	—
0,004	150	0,84	—	50	0,94	—
0,002 35	150	0,73	—	50	0,80	—
0,000 85	150	1,06	—	50	1,10	—
0,000 60	150	1,24	—	50	—	—

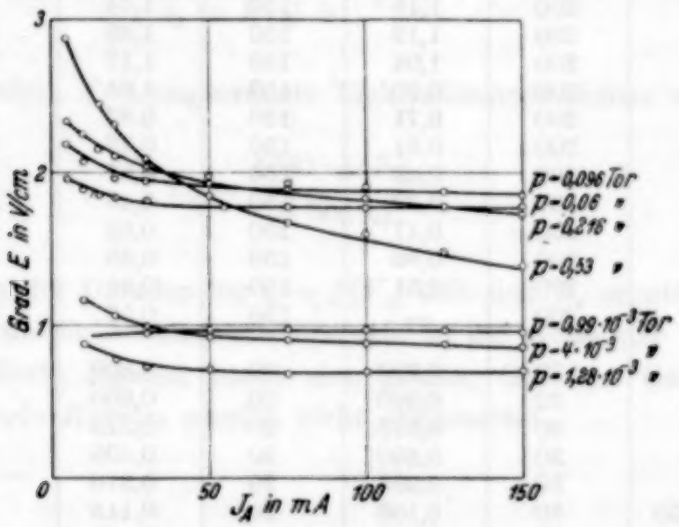


Fig. 3.

b) *Abhängigkeit von der Stromstärke* (siehe Fig. 3).

Normale Abhängigkeit. $p_e = 0{,}261$ Tor const.

i_a mA	E Grad Volt/cm	i_a mA	E Grad Volt/cm	i_a mA	E Grad Volt/cm
150	1,72	70	1,93	10	2,24
125	1,75	30	2,02	5	2,33
100	1,83	20	2,1	3	2,4
75	1,88	15	2,14	1,7	2,54

Mit abnehmendem Druck verliert sich die Stromabhängigkeit, z. B.:

bei $p = 0{,}99 \cdot 10^{-3}$ Tor (siehe Fig. 3).

i_a mA	E Grad Volt/cm	i_a mA	E Grad Volt/cm	i_a mA	E Grad Volt/cm
150	0,95	100	0,95	50	0,94
125	0,95	75	0,95	30	0,93

2. *Rohr 2.* In diesem Rohr betrug die Änderung der Dichte nie mehr als 1%; sie ist deshalb nicht berücksichtigt.

a) *Abhängigkeit von der Dichte* (siehe Fig. 4b).

Tabelle 2.

p_e Tor	J_a mA	E Volt/cm	J_a mA	E Volt/cm	J_a mA	E Volt/cm
1,00	200	0,37	150	0,45	80	0,58
1,53	200	0,52	150	0,58	80	1,02
2,45	200	0,63	150	0,66	80	1,05
3,50	200	0,78	150	0,97	80	1,57
5,50	200	1,08	150	1,17	80	1,65
7,70	200	1,16	150	1,34	80	2,06
6,50	200	1,12	150	1,25	80	1,83
5,50	200	1,04	150	1,17	80	1,68
4,35	200	0,90	150	1,04	80	1,58
2,70	200	0,71	150	0,87	80	1,28
2,50	200	0,61	150	0,73	80	1,03
1,48	200	0,48	150	0,57	80	0,72
0,96	200	0,39	150	0,46	80	0,60
0,62	200	0,47	150	0,52	80	0,62
0,20	200	0,60	150	0,65	80	0,71
0,99	200	0,51	150	0,59	80	0,63
0,047 5	200	—	150	0,56	80	0,58
0,099 0	30	0,770	20	0,800	10	0,850
0,047 5	30	0,590	20	0,600	10	0,615
0,012 4	30	0,515	20	0,525	10	0,540
0,004 0	30	0,400	20	0,405	10	0,420
0,001 9	30	0,298	20	0,310	10	0,326
0,000 850	30	0,106	20	0,115	10	0,134
0,000 375	30	0,186	20	0,196	10	0,230

b) *Stromabhängigkeit.*

Z. B. $p = 0{,}2$ Tor const.

J_a mA	E Volt/cm	J_a mA	E Volt/cm	J_a mA	E Volt/cm
210	0,60	75	0,71	10	0,82
175	0,62	50	0,74	5	0,87
144	0,65	30	0,77	3	0,93
116	0,67	20	0,80	2	1,00

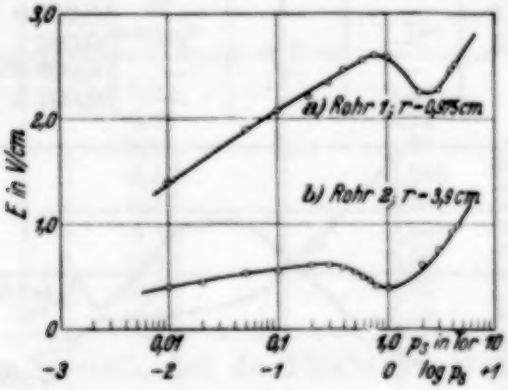


Fig. 4.

3. Elektronentemperatur. Die Elektronentemperatur wird in bekannter Weise nach der Langmuirschen[1]) Sondentheorie bestimmt.

Für verzögerndes Sondenpotential gilt:

$$i_e = F \cdot J \cdot e^{-\frac{V_s \cdot e}{k T_e}} \tag{4}$$

(F = Sondenfläche; J = ungeordnete Elektronenstromdichte) oder

$$T_e = \frac{5030 \cdot d(V_s)}{d(\log i_e)}$$

Aus der Neigung der Geraden $\log i_0 = f(V_s)$ läßt sich T_e ermitteln. Auf diese Weise wurde die Elektronentemperatur in der Achse der Säule bestimmt. Die Werte ergeben meist eine genaue Gerade. Gelegentlich davon abweichende Kurven wurden nicht ausgewertet.

---

[1]) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 104, 1926.

Tabelle 3. Meßwerte (vgl. Fig. 5).
Rohr 1: $i_a = 100$ mA const.

p Tor	T_e °K	T_e Volt	p Tor	T_e °K	T_e Volt	p Tor	T_e °K	T_e Volt
1. Meßreihe:			2. Meßreihe:			3. Meßreihe:		
1,94	20 400	3,5	1,37	22 000	3,8	0,125	38 500	6,6
0,625	34 500	5,9	0,99	25 000	4,3	0,122	39 300	6,8
0,42	37 500	6,5	0,75	31 500	5,4	0,072	40 400	7,0
0,275	36 900	6,4	0,495	37 500	6,5	0,021	46 400	8,0
0,02	47 600	8,2	0,192	37 500	6,5	0,011 4	55 000	9,5
0,006 8	67 000	11,6	—	—	—	0,005 0	70 000	12,1
0,001 13	112 000	19,3	—	—	—	0,003 1	78 000	13,5
—	—	—	—	—	—	0,002 85	81 600	14,0
—	—	—	—	—	—	0,001 5	100 000	17,3

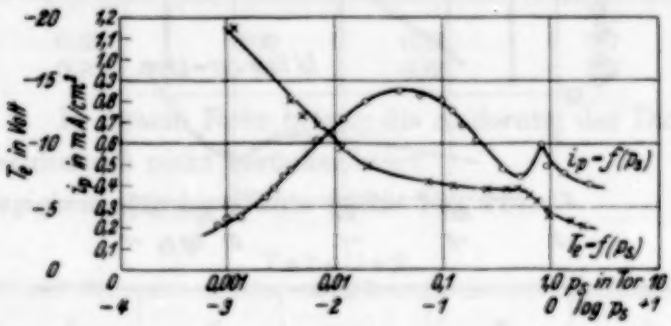


Fig. 5.

4. Der Wandstrom. Infolge ihrer ungeordneten „thermischen" Bewegung gelangen viele Elektronen auf die die positive Säule umschließenden Glaswände und laden sie negativ auf. Daraus folgt wieder ein Ionenstrom zur Wand, bis im Gleichgewicht gleichviel Elektronen und Ionen ankommen, falls die Ionen die gleiche Ladung wie die Elektronen haben. Da sich die Dichte des ungeordneten Elektronenstromes zur Dichte des ungeordneten Ionenstromes bei gleicher kinetischer Energie umgekehrt wie die Wurzel aus den Massen verhält, würde $i_e/i_p = (m_p/m_e)^{1/2}$ bei Argon $= 270$ sein. Das heißt, im Gleichgewicht laden sich die Wände soweit negativ auf, daß 269/270 der ankommenden Elektronen reflektiert werden. Der Potentialunterschied zwischen einem Punkt der Achse und einem im gleichen Rohrquerschnitt liegenden Punkt der Wand kann selbst für den großen Abstand von etwa 1 m von der Anode leicht höher sein als der ganze Potentialunterschied zwischen diesem Punkt der Achse und der Anode. Bedeckt man einen Teil der Glaswand mit einer der Wand angeschmiegten Sonde (hier mit einem federnd anliegenden 2 mm breiten Ring von geringer Dicke und 1,13 cm² Fläche), deren Potential gegen den im gleichen Querschnitt liegenden Punkt der Achse man $(2 - 3) \cdot E_T$ Volt negativer als das der Wand macht, so gelangen

auf die Sonde nur noch Ionen und keine Elektronen mehr. Aus der Sondencharakteristik für negatives Sondenpotential findet man für $i_s = 0$ das Wandpotential gegen einen festen Punkt, z. B. gegen Anode. Nach diesem Potential extrapoliert man den Ionenstrom und findet nach Division durch die Sondenfläche die Dichte des Ionenwandstromes i_p. Er wurde als Funktion der Gasdichte bestimmt.

Tabelle 4. $i_p = f(p)$. (Vgl. Fig. 5.)
Rohr 1. J_a const = 100 mA.

p Tor	i_p mA/cm²	p Tor	i_p mA/cm²
$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,22	0,14	0,69
$0{,}99 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,21	0,62
0,001 28	0,25	0,37	0,48
0,002 35	0,35	0,535	0,44
0,002 75	0,39	0,84	0,6
0,004	0,48	0,865	0,55
0,039 5	0,85	0,96	0,49
0,061	0,83	1,23	0,46
0,096	0,81	2,35	0,40

Zu beachten ist auch, daß die Fläche der Wandsonde im Gegensatz zu den Raumsonden eine gewisse Mindestgröße haben muß, um in dem starken Feld der Langmuir-Zone zur Wirkung zu kommen. Eine solche Sonde ist deshalb auch nur für Ionenstrommessungen verwendbar, da hierbei die Sonde negativ gegen die Wand bleibt.

5. Ungeordnete Elektronenstromdichte und Elektronendichte. Zur Bestimmung dieser Größen sind zwei Wege gegeben; entweder man ermittelt das Raumpotential am Ort der Sonde aus dem Knick der $\ln i\,(V_s)$-Charakteristik.

Für Sondenpotential = Raumpotential wird $V_s = 0$ und aus Gleichung (5):

$$i_s = i_R = F \cdot i_e,$$

d. h. der Sondenstrom beim Raumpotential liefert die ungeordnete Elektronenstromdichte. Zu genaueren Werten kommt man bei Benutzung von Zylindersonden. Im beschleunigenden Sondenfeld findet dann auch eine Begrenzung des Stromes statt, die sogenannte Bahnkrümmungsbegrenzung, die dadurch zustande kommt, daß viele von den in die Raumladungszone eintretenden Elektronen an der Sonde in gekrümmter Bahn vorbeilaufen.

Nach Langmuir[1]) wird

$$i_e^2 = \left(\frac{4 F^2 \cdot J^2}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{e\,(V_R - V_s)}{k\,T} + 1\right). \qquad (5)$$

[1]) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 104, 1926.

Extrapoliert man aus dieser linearen Beziehung zwischen i_e^2 und V_s auf den Wert i_e gleich 0, so wird dieser angenommen für

$$V_s = V_R - \frac{k\,T_e}{e} = V_r - \frac{T_e}{11\,600}. \tag{5a}$$

Man erhält also aus der (i_e^2 V_s)-Geraden bei Kenntnis von T_e den Wert des Raumpotentials V_R.

Für dieses gilt wieder

$$i_R = F \cdot i_e.$$

Aus den beiden Gleichungen

$$i_e = \frac{n_e \cdot v_e \cdot e}{4} \tag{6}$$

und

$$\frac{m\,\bar{v}_e^2}{2} = \frac{3\,k\,T}{2}\left(\frac{8}{3\,\pi}\right) \tag{7}$$

ergibt sich die Elektronendichte

$$n_e = \frac{i_e}{e\,T_e^{1/2}} \cdot \left(\frac{2\,\pi\,m_e}{k}\right)^{1/2} = 4{,}03 \cdot 10^{13}\,\frac{i_e}{T_e^{1/2}}, \tag{8}$$

wenn i_e in Amp./cm² gemessen wird.

Die so gemessenen Elektronendichten in der Achse sind in Abhängigkeit von der Gasdichte eingetragen.

Tabelle 5.

p_0 Tor	n_0	i_e mA/cm²	i_p mA/cm²	i_e/i_p	n_p
0,0013	$0{,}76 \cdot 10^{10}$	62,8	0,248	253	
0,0015	$0{,}825 \cdot 10^{10}$	67,5	0,265	254	
0,0031	$1{,}25 \cdot 10^{10}$	66,5	0,415	210	$3{,}63 \cdot 10^{10}$
0,0035	$1{,}27 \cdot 10^{10}$	83,0	0,45	184	
0,0068	$1{,}92 \cdot 10^{10}$	124,0	0,62	200	$4{,}1 \cdot 10^{10}$
0,0114	$2{,}13 \cdot 10^{10}$	131,0	0,71	172	
0,021	$2{,}43 \cdot 10^{10}$	131,0	0,80	164	$4{,}85 \cdot 10^{10}$
0,074	$4{,}35 \cdot 10^{10}$	227,0	0,85	267	
0,12	$4{,}8 \cdot 10^{10}$	234,0	0,75	310	
0,192	$5{,}3 \cdot 10^{10}$	255,0	0,64	400	
0,495	$6{,}0 \cdot 10^{10}$	286,0	0,44	650	

Die auf diese Weise auch ermittelten Ionendichten betragen etwa das Doppelte der Elektronendichten, was zu unzulässig hohen Raumladungen führen würde. Auch Langmuir fand diesen Fehler. Es ist anzunehmen, daß sich die Ionendichten falsch ergeben, weshalb auf weitere Messungen verzichtet wurde.

III. Berechnung einiger Größen.

1. Wandpotential und Schichtdicke. Aus der Boltzmannschen Gleichung

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{V_w \cdot e}{k T_e}} \tag{9}$$

(n_0 = Elektronendichte in der Achse; V_w = Potential der Wand gegen einen im gleichen Querschnitt liegenden Punkt der Achse) und der Annahme, daß die Elektronentemperatur im Plasma räumlich konstant ist, sowie daß der Wandstrom proportional n ist, gilt

$$i_w = i_e^{-\frac{V_w \cdot e}{k T_e}} \tag{10}$$

(i_e = Dichte des ungeordneten Elektronenstromes; i_w = Wandstromdichte).

Der Potentialunterschied zwischen Wand und Achse wird

$$V_w = -\ln \frac{i_e}{i_w} \cdot \frac{T_e}{11600}. \tag{10a}$$

Durch die negative Aufladung der Wand bildet sich vor ihr eine Zone positiver Raumladung, deren Dicke sich aus der Raumladungsformel für unipolare Strömung berechnen läßt, wenn man Wandpotential V_w und Wandstrom i_w kennt. Für ideale Raumladung, bei Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen und wenn der ganze Potentialunterschied zwischen Wand und Achse auf die Schicht konzentriert ist, gilt

$$x^2 = \frac{5{,}462 \cdot 10^{-8} \cdot V_w^{3/2}}{M^{1/2} \cdot i_w} \text{ cm}^2 \tag{11}$$

(M = Atomgewicht für Argon = 40).

Z. B.

$p = 1{,}31 \cdot 10^{-3}$ Tor, Freie Weglänge $l_e = 34$ cm,
$T_e = 17{,}2$ Volt, $i_e/i_p = 270$,
$i_e = 67$ mA/cm², $J_a = 100$ mA,
$i_w = i_p = 0{,}248$ mA/cm², Stromdichte $i_a = 33$ mA/cm².
$E = 0{,}68$ Volt/cm,
aus Gleichung (11): $x = 0{,}107$ cm,
„ „ (10a): $V_w = -48$ Volt.

Die Differenz zwischen Raumpotential und Wandpotential, beide gegen die Anode gemessen, bestätigt diesen Wert.

2. Elektronentemperatur in Abhängigkeit vom Weglängengradienten. Das von Gehlhoff[1]) eingeführte Produkt $l \cdot E$ bezieht den Spannungs-

[1]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 349, 1919.

Tabelle 6. (Siehe Fig. 6.)
(l gaskinetisch berechnet.)

$E \cdot l$ Volt	p Tor	T_e Volt	E Volt/cm	$E \cdot l$ Volt	p Tor	T_e Volt	E Volt/cm
0,026	1,94	3,5	1,12	3,37	0,02	8,1	1,5
0,04	1,37	3,8	1,2	7,0	0,006 8	10,8	1,05
0,06	0,99	4,3	1,31	8,5	0,005	12,0	0,95
0,085	0,75	5,4	1,43	12,0	0,003	13,5	0,8
0,142	0,495	6,5	1,57	15,0	0,002	15,5	0,75
0,435	0,192	6,5	1,85	21,6	0,001 5	17,2	0,72
1,12	0,07	7,0	1,8	26,6	0,001 13	19,3	0,67

verlust in der Säule auf die freie Weglänge, von der er abhängig ist. Mit zunehmender Weglänge nimmt diese Spannung stark zu. Es ist nun die Abhängigkeit $T = f(E \cdot l)$ von großem Interesse.

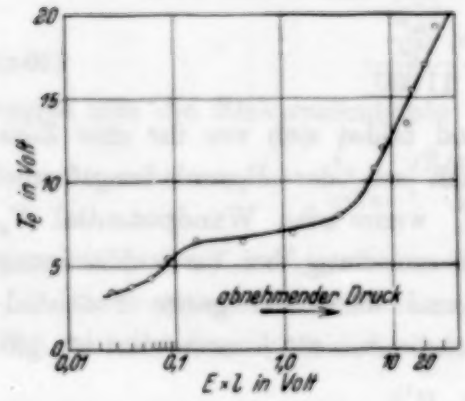


Fig. 6.

Diese erste zuverlässige, unter Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführte Aufnahme der $T_e(E \cdot l)$-Funktion (Fig. 6) zeigt ein wesentlich anderes Aussehen, als die bisher vorliegenden Messungen, u. a. auch die von Seeliger und Hirchert[1]) vermuten ließen. Von der danach angenommenen Annäherung an einen Grenzwert schon bei verhältnismäßig kleinen $E \cdot l$-Werten (p etwa bis 0,02 Tor) kann keine Rede sein. Diese anfänglich wohl vorhandene Tendenz geht mit kleineren Drucken (größeres $E \cdot l$) ganz verloren, und die Temperatur der Elektronen steigt gleichmäßig weiter an.

3. Energiebilanz. Die Verluste setzen sich aus dem Energieverlust von Ionen und Elektronen an der Wand, sowie dem Wiedervereinigungsverlust an der Wand zusammen. Stoß- und Strahlungsverluste sind bei diesen Drucken in erster Annäherung zu vernachlässigen.

Energieabgabe der Elektronen an der Wand pro cm *Länge.*

$$U_e = 2r\pi \cdot i_p \frac{2kT_e}{e} + 2\pi r \cdot i_p V_i \text{ Watt} \qquad (12)$$

Wiedervereinigungsenergie.

r = Plasmaradius < Rohrradius.

(V_i = Ionisierungsspannung.)

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 856, 1931.

Energieabgabe der Ionen an der Wand pro cm *Länge.*

$$U_p = 2r\pi i_p \left[V_w - {}^1/_2 \left(1{,}15 \cdot \frac{T_e}{11\,600} \right) \right] \text{ Watt.} \qquad (13)$$

Beispiel:

$p = 0{,}0015$ Tor, $E = 0{,}72$ Volt/cm,
$T_e = 100000^0$ K $= 17{,}2$ Volt, $J_a = 120{,}0$ mA,
$i_p = 0{,}265 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm^2, $2r = 1{,}95$ cm,
$i_e/i_p = 254$, $2r_p = 1{,}75$ „ ,
$x = 0{,}10$ „ .

Den Plasmaradius findet man aus dem Rohrradius nach Abzug der Schichtdicke x, die sich nach Gleichung (11) berechnet. Sie beträgt etwa 1 mm für ideale Raumladung und unter der Annahme, daß die Ionen beim Eintritt in die Schicht keine Geschwindigkeit besitzen. Es wird

$$U_e = 47 \cdot 10^{-3} \text{ Watt},$$
$$U_p = 64 \cdot 10^{-3} \text{ „ },$$
$$U_{ges.} = 111 \cdot 10^{-3} \text{ Watt}.$$

Zugeführte Energie $= 120 \cdot 0{,}72 \cdot 10^{-3} = 87 \cdot 10^{-3}$ Watt,
Defizit $= 24 \cdot 10^{-3}$ Watt/cm.

Es wird also etwa 25% mehr Energie auf die Wand übertragen, als zur Verfügung steht, was auf Methodenfehler zurückzuführen ist. Insbesondere kann die Schichtdicke nicht genau ermittelt werden und ist für nicht ideale Raumladung sicher größer als hier berechnet. Der Plasmaradius würde also kleiner und damit auch die an die Wand abgeführte Energie. Mit zunehmendem Druck ergeben sich die Werte der Tabelle 7.

Tabelle 7.

p Tor	U_z zugeführt Watt	U_w abgeführt gemessen Watt	U_w abgeführt berechnet Watt	Weglänge l_e cm
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$87 \cdot 10^{-3}$	$111 \cdot 10^{-3}$	$102 \cdot 10^{-3}$	30
$6{,}8 \cdot 10^{-3}$	$130 \cdot 10^{-3}$	$186 \cdot 10^{-3}$	$131 \cdot 10^{-3}$	6,6
0,020	$180 \cdot 10^{-3}$	$184 \cdot 10^{-3}$	$113 \cdot 10^{-3}$	2,15
0,07	$205 \cdot 10^{-3}$	$195 \cdot 10^{-3}$	$188 \cdot 10^{-3}$	0,6

IV. Vergleich der Ergebnisse mit den bisherigen Messungen und Theorien.

1. Vergleich mit den bisherigen Meßergebnissen. Die Abhängigkeit des Gradienten von der Gasdichte (Fig. 2 und 4) stimmt für höhere Drucke ($p = 0{,}5 - 30$ Tor) mit der von Seeliger[1]) gefundenen überein. Nur

[1]) R. Seeliger u. A. Lompe, Ann. d. Phys. **15**, 300, 1932.

ist das Minimum und Maximum des Gradienten hier um etwa 50% stärker ausgeprägt als bei Seeliger. In dem bisher nicht untersuchten Gebiet der kleinen Drucke $p < 0{,}1$ Tor wird bei etwa 10^{-3} Tor ein zweites Minimum gefunden, in dem der Gradient nur halb so groß wie in den anderen ist. Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Gradient bis zum Erlöschen der Entladung stetig stark an.

Auch die Stromabhängigkeit des Gradienten (Fig. 3) stimmt mit den bisherigen Messungen überein. Nur bei kleinen Drucken wird der Gradient von der Stromstärke unabhängig. Für Wandstrom und Trägerdichten (Fig. 5) liegen vergleichbare Ergebnisse nicht vor. Die Elektronentemperatur stimmt mit den Werten von Seeliger und Hirchert[1]) in dem vergleichbaren Bereich 0,1 bis 2 Tor überein.

2. *Vergleich des gemessenen Wandstromes mit dem nach der Plasmatheorie berechneten Wert.* Der Wandstrom wird nach Langmuir[2]) unter Annahme einer der Elektronendichte proportionalen Ionisation

a) *für kleine Drucke*:

$$l > r.$$

$$i_p = 8{,}787 \cdot 10^{-14} \cdot s_0 \cdot h_0 \cdot n_0 \left(\frac{T_e \cdot m_e}{m_p}\right)^{1/2} \text{Amp/cm}^2. \qquad (14)$$

h_0 = Zahlenfaktor für zylindrisches Niederdruckplasma ($l > r$) = 0,35,
n_0 = Dichte der Ionen im Plasma = n_e,
s_0 = Zahlenfaktor = 0,77,
m_p = Ionenmasse für Argon = $6{,}6 \cdot 10^{-23}$ g.

Die folgende Tabelle 8 zeigt die gute Übereinstimmung der Theorie mit den Messungen.

Tabelle 8.

p_0 Tor	i_p errechnet mA/cm²	i_p gemessen mA/cm²	l_e cm	i_0/i_p	l_p cm
0,001 33	0,226	0,248	40	253	10
0,001 5	0,24	0,265	30	254	7,5
0,003 1	0,315	0,415	14,5	210	3,5
0,003 5	0,30	0,45	12,8	184	3,2
0,006 8	0,44	0,62	6,6	200	1,64
0,011 4	0,47	0,71	3,95	172	1
0,021	0,49	0,80	2,15	164	0,54
0,074	0,82	0,85	0,6	267	0,15
0,12	0,82	0,75	0,37	310	0,093

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 856, 1931. — [2]) I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 876, 1929.

b) *Für höhere Drucke* wird nach Langmuir

$$i_p = n_0 \cdot q \cdot (k \cdot T_e)^{1/2} \cdot s_0 \cdot h_0 \cdot e \text{ Amp./cm}^2, \qquad (15)$$

$$q = 1{,}2 \cdot (l_p/m_p)^{1/2} = \text{Beweglichkeitsfaktor der Ionen},$$

$$h_0 = 0{,}5, \qquad s_0 = 1{,}816.$$

Tabelle 9 zeigt die gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten.

Tabelle 9.

p Tor	i_p gemessen mA/cm²	i_p berechnet mA/cm²	l_p cm	i_e/i_p
0,12	0,75	0,72	0,093	310
0,192	0,64	0,61	0,058	400
0,495	0,44	0,43	0,023	650
0,074	0,85	0,83	0,15	267
0,0114	0,71	1,23	1,0 ($> r$)	172

Wenn die freie Weglänge größer als der Rohrradius wird, verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit und an ihre Stelle tritt die frühere Gleichung für $l > r$.

V. Versuch einer Erklärung der gefundenen Erscheinungen.

Aus Fig. 7 erkennt man am besten die merkwürdige Abhängigkeit des Gradienten von der Gasdichte über den ganzen Bereich, der von der nichtkontrahierten positiven Säule eingenommen wird.

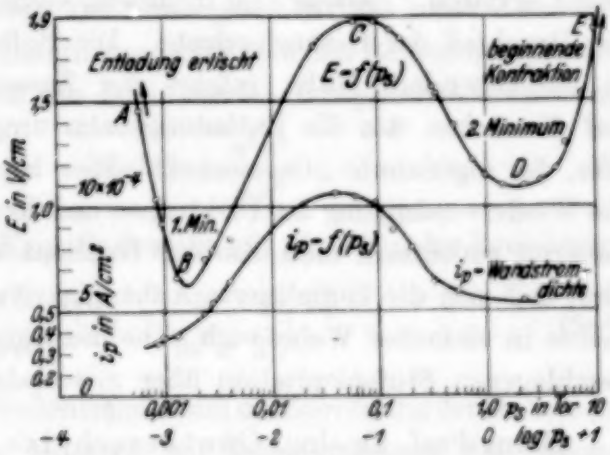


Fig. 7.

Im folgenden sei eine qualitative Erklärung dieser Erscheinung versucht. Es sei von einer Glühkathodenentladung im Hochvakuum ausgegangen. Dann herrscht die Raumladungsbegrenzung des Elektronenstromes und zum Betrieb der Entladung ist eine sehr hohe Spannung erforderlich. Läßt man nun langsam Gas zu, so beginnen die Elektronen zu ionisieren, die Raumladung wird durch die Anwesenheit der Ionen herabgesetzt und die Spannung sinkt. Dies entspricht dem ersten Teil der Kurve $E = f(p_s)$ zwischen A und B. Die Spannung sinkt solange,

bis die Elektronenraumladung beseitigt ist. Bei weiterer Druckerhöhung steigt die Stoßzahl der Elektronen und damit die Trägerdichte sowohl der Elektronen, als auch der Ionen, ohne jedoch die Raumladung weiter herabsetzen zu können. Gleichzeitig wachsen dadurch aber die Stoßverluste und besonders die Wandverluste, da die Ionen, wie in früheren Abschnitten bewiesen wurde, bei diesem Druck fast ausschließlich auf die Wände gelangen. Die Spannung muß zur Deckung dieser wachsenden Verluste wieder ansteigen. Das entspricht also dem Teil BC der Kurve. Wird der Druck weiter gesteigert, so wird die freie Weglänge schließlich kleiner als der Rohrradius, und die zur Wand strömenden Ionen erleiden auf ihrem Wege dorthin Zusammenstöße. Das äußert sich in einer Abnahme des Wandstromes und damit auch der Wandverluste, denn die Ionen werden vom Feld in der Richtung der Achse beschleunigt. In der Richtung zur Wand müssen sie aus eigener Kraft strömen. Also muß der Gradient wieder sinken. Aus der graphischen Darstellung entnimmt man für das Maximum des Gradienten einen Druck von $p = 0{,}06$ Tor. Das entspricht einer freien Weglänge der Elektronen von $\sim 0{,}8$ cm und der Ionen von $\sim 0{,}2$ cm, die also kleiner als der Rohrradius $r = 0{,}97$ cm ist. Ebenso erkennt man den klaren Zusammenhang zwischen Wandverlust und Gradient aus dem fast vollkommenen Gleichlauf der beiden Kurven $i_p = f(p_s)$ und $E = f(p_s)$. Die Wandverluste sinken schließlich bei noch größeren Drucken nur noch sehr wenig. Der Gradient müßte demnach etwa konstant bleiben. Daß er trotzdem wieder stetig ansteigt, läßt sich leicht erklären. Erstens sind in diesem Gebiet die Wandverluste nur noch ein Bruchteil der Gesamtverluste. Die Rolle der Wand übernimmt jetzt in zunehmendem Maße, infolge der Zusammenziehung der Entladung auf die Achse, das die Entladungsbahn umgebende kältere und dichtere Gas, der sogenannte „Gasmantel". Hier beginnt bereits als Verlustfaktor die Wiedervereinigung der Elektronen und Ionen. Da auch die Stoßverluste dauernd zunehmen, muß also der Gradient wieder zunehmen. Man sieht also, daß sich die komplizierte Abhängigkeit des Gradienten von der Gasdichte in einfacher Weise auch ohne die Annahme der von Seeliger vorgeschlagenen Stufenionisation über metastabile Atome erklären läßt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein sie stets förderndes Interesse.

Zum inneren Potential des Kristalls.

Von **Seishi Kikuchi** und **Shigeo Nakagawa** in Tokio.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1934.)

Es wird experimentell gezeigt, daß das aus der Reflexion der Kathodenstrahlen von niedrigerer Ordnung berechnete innere Potential des Kristalls einen kleineren Wert liefert als dasjenige, das aus der Reflexion höherer Ordnung erhalten wird.

1. Bei einer Reihe von Experimenten zur Bestimmung des inneren Potentials der verschiedenen Kristalle mit Kathodenstrahlen hat Yamaguti[1]) beobachtet, daß das aus der Reflexion niedriger Ordnung berechnete innere Potential einen kleineren Wert liefert als dasjenige, das aus der Reflexion höherer Ordnung erhalten wird. Wir haben dasselbe Experiment mit der Absicht, seine Ergebnisse festzustellen, wiederholt. Die Wellenlänge war bei uns viel kürzer als bei Yamaguti. Wie im folgenden berichtet wird, stimmt indes unser Resultat innerhalb des experimentellen Fehlers mit demjenigen von Yamaguti überein.

Die experimentelle Anordnung war (mit einigen kleinen Abänderungen) dieselbe, die wir bei unseren früheren Arbeiten gebraucht haben[2]). Die Energie der Kathodenstrahlen betrug zwischen 50 und 90 e-kV. Das Experiment wurde hauptsächlich an der Spaltfläche des Molybdänits durchgeführt. Zum Vergleich wurde noch die Reflexionsaufnahme an Zinkblende, die wir früher[2]) erhalten haben, wieder genau geprüft.

Die Bestimmung des inneren Potentials geschieht wie sonst. Aus der Drehkristall-Reflexionsspektrumaufnahme mißt man den Reflexionswinkel Θ und rechnet dann $\mu^2 - 1$ nach der modifizierten Braggschen Beziehung

$$\mu^2 - 1 = -\sin^2\Theta + \frac{n^2\lambda^2}{4d^2} \tag{1}$$

aus. Das innere Potential des Kristalls Φ steht mit $\mu^2 - 1$ in der Beziehung:

$$\Phi = \frac{(\mu^2 - 1)}{2emA^2}\left(1 + \frac{h^2}{m^2c^2}\frac{1}{\lambda^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{2}^{3})$$

Auf die Bestimmung der Wellenlänge λ und die Zuordnung der Ordnung n auf verschiedene Reflexionen kommen wir beim einzelnen Fall wieder zurück.

---

[1]) T. Yamaguti, im Druck. Proc. Phys. Math. Soc. Jap., März 1934. — [2]) S. Kikuchi u. S. Nakagawa, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Japan **21**, 80, 256, 1933. — [3]) T. Yamaguchi, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **12**, 203, 1930.

2. Molybdänit. Für unseren Zweck eignet sich eine Spaltfläche von Molybdänit am besten. Denn erstens ist dies Metall von dem Aufladungseffekt ganz frei, und zweitens ist die Gitterkonstante verhältnismäßig groß (6,125 Å), und deshalb beobachteten wir viele Reflexionsmaxima im Bereich von kleinen Reflexionswinkeln, wo der Effekt der Refraktion merklich ist.

Fig. 1 zeigt eine Drehkristallaufnahme an einer Spaltfläche vom Molybdänit. Der Kristall wurde mit dem Mikroskop so justiert, daß seine

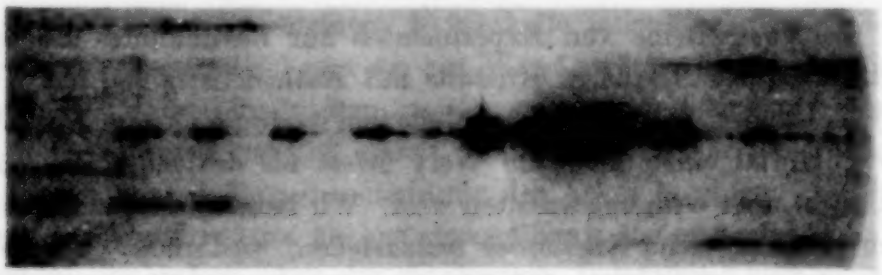


Fig. 1.

Oberfläche möglichst genau die Drehachse enthielt. So konnte man das Reflexionsspektrum symmetrisch nach beiden Seiten der primären Strahlen aufnehmen. Das Azimut der Reflexionsebene wurde so gewählt, daß das Spektrum vom anomalen Verhalten, worüber wir schon berichtet haben[1]), ganz frei war. Man bekommt den Reflexionswinkel Θ aus der Gleichung

$$\Theta = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \frac{L}{D}, \tag{3}$$

wobei D der Abstand zwischen der Drehachse und der photographischen Platte ist (bei uns 300,7 mm), und L die Hälfte des Abstandes zwischen den beiden entsprechenden Flecken bedeutet. Auf diese Weise kann man Θ bestimmen, ohne die Lage des Durchstoßpunktes der primären Strahlen an der Platte zu kennen. Dieser letzte Umstand ist ein großer Vorteil der symmetrischen Aufnahme, weil man dadurch eine hohe Genauigkeit in der Messung von Θ erzielen kann, die bei der genauen Bestimmung von Φ unbedingt notwendig ist. Der Vorteil der Bestimmung von Θ aus einer symmetrischen Aufnahme besteht noch darin, daß der Fehler, der davon herrührt, daß die Platte nicht genau senkrecht zu den primären Strahlen steht, oder daß die primären Strahlen nicht genau durch die Drehachse verlaufen, sich heraushebt.

---

[1]) S. Kikuchi u. S. Nakagawa, l. c.

In der Tabelle 1 ist das Resultat der Ausmessung des Bildes, das in Fig. 1 reproduziert ist, zusammengestellt. Um die Genauigkeit der Messung von L zu zeigen, sind beide Reihen der Ergebnisse der Messung von L, die unabhängig je durch einen der Verfasser durchgeführt wurden, in der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 1 mitgeteilt. Die Übereinstimmung der beiden Werte ist sehr gut. Wir schätzen die Genauigkeit in L bei den inneren Flecken auf etwa $\pm$ 0,05 mm, bei den äußeren Flecken, die viel schärfer als die inneren sind, auf etwa $\pm$ 0,02 mm. Der Fehler im inneren Potential Φ, der hierdurch verursacht wird, beträgt dann etwa 1% bei den Reflexionen niedrigerer Ordnung und 2% bei denjenigen höherer Ordnung. Da der Effekt der Refraktion bei der Reflexion von niedriger Ordnung stärker auftritt als bei derjenigen von höherer Ordnung, wird die Genauigkeit in Φ bei den inneren Flecken höher als bei den äußeren, obgleich die Genauigkeit in L umgekehrt ist.

Tabelle 1.

Nr.	L in mm		$\sin^2\Theta \times 10^5$	$\frac{n^2\lambda^2}{4d^2} \times 10^5$	$(\mu^2-1)\times 10^5$	Φ in Volt
4	2,93	2,95	2,39	16,7	14,3	11,7
5	5,15	5,16	7,36	26,0	18,6	15,2
6	8,38	8,34	19,23	37,5	18,3	14,9
7	10,58	10,57	30,89	51,0	20,1	16,4
8	12,88	12,88	45,81	66,6	20,8	16,9
9	15,19	15,21	63,86	84,3	20,4	16,6
10	17,47	17,43	83,81	104,1	20,3	16,6
11	19,50	19,54	105,25	125,9	20,6	16,8
12	21,57	21,58	128,27	149,9	21,6	17,6
13		23,74	155,13	175,9	20,8	16,9
14	25,82	25,80	183,02	204,1	21,0	17,1
15	27,84	27,84	212,96	234,2	21,2	17,3
16	29,89	29,89	245,20	266,5	21,3	17,4
17	31,96	31,97	280,5	300,8	20,2	16,6
18	34,02	34,03	317,1	337,2	20,1	16,4
19	36,03	36,03	354,8	375,7	20,9	17,0
20	38,03	38,00	394,6	416,3	21,7	17,7
21	40,17	40,17	440,3	459,0	18,7	15,2
22						
23	44,06	44,06	528,3	550,6	22,3	18,2
24	46,08	46,08	576,9	599,5	22,6	18,4

Wenn man nun die Zuordnung von n zu jeder Reflexion kennt, so kann man λ aus der Gleichung

$$\lambda = \sqrt{\frac{4d^2(\sin^2\Theta_2 - \sin^2\Theta_1)}{n_2^2 - n_1^2}} \qquad (4)\ ^1)$$

[1]) Dabei dürfen n_1 und n_2 nicht zu klein sein, weil die Gleichung (1) mit konstantem $\mu^2 - 1$, wie man im folgenden sehen wird, bei der Reflexion niedriger Ordnung nicht mehr gilt.

leicht ausrechnen, wobei Θ_1 und Θ_2 die n_1 und n_2 entsprechenden Reflexionswinkel sind. (4) läßt sich leicht aus (1) umrechnen. In unserem Fall kennt man weder λ noch n. Man kann jedoch λ und n eindeutig bestimmen, indem man eine solche Zuordnung von n nimmt, bei welcher der aus (4) berechnete Wert von λ bei einem beliebigen Paar von n_1 und n_2 immer denselben Wert liefert.

Nun nehmen wir versuchsweise die Zuordnung von Yamaguti, sagen wir n_y, d. h. wir nehmen $n = 4$ für den innersten Flecken an, wie in der ersten Spalte der Tabelle 1 angegeben ist. In der Tabelle 2 sind die Werte von λ, aus (4) berechnet, aufgeführt. Zum Vergleich sind die Werte von λ für die Zuordnung $n_y + 1$ und $n_y - 1$ in der dritten und vierten Spalte angeführt. Man ersieht daraus ohne Zweifel, daß die Zuordnung von Yamaguti richtig ist. Wie Yamaguti gezeigt hat, ist seine Zuordnung noch dadurch stark gestützt, daß der Intensitätsverlauf des Spektrums mit dem aus der Struktur des Molybdänits erwarteten sehr gut übereinstimmt.

Tabelle 2.

$n_{y_1} - n_{y_2}$	λ für n_y	λ für $n_y + 1$	λ für $n_y - 1$
24—16	3,944	3,849	4,046
23—15	3,945	3,845	4,053
21—13	3,967	3,855	4,089
20—12	3,951	3,833	4,081
19—11	3,950	3,824	4,088
18—10	3,953	3,819	4,103
17— 9	3,955	3,801	4,116

Mittel $3{,}952 \cdot 10^{-10}$ cm

Da man jetzt den Wert von λ und n kennt, kann man ohne weiteres $\mu^2 - 1$ und Φ berechnen. Das Resultat ist in der letzten und vorletzten Spalte der Tabelle 1 zusammengestellt. Wie man sieht, ist Φ für große n innerhalb des experimentellen Fehlers konstant, es nimmt aber für kleine n allmählich ab. In Fig. 2 ist das Resultat graphisch dargestellt (mit dem Zeichen •), indem der Wert von Φ als Ordinate und n als Abszisse angenommen ist[1]).

Wir haben noch einige andere Platten ausgemessen und immer ein innerhalb des experimentellen Fehlers übereinstimmendes Resultat bekommen. Eines der Resultate, bei dem die Wellenlänge $4{,}612 \cdot 10^{-10}$ cm war, ist in Fig. 2 mit dem Zeichen ⊕ eingetragen. In Fig. 2 ist noch ein

[1]) Die Genauigkeit in Φ bei Nr. 21, 23 und 24 ist nicht so hoch wie bei anderen Nummern. Denn wir beobachteten die entsprechenden Flecken nur auf einer Seite des Spektrums.

Ergebnis von Yamaguti, bei dem die Wellenlänge $5{,}486 \cdot 10^{-10}$ cm war, mit dem Zeichen × angedeutet. Die Übereinstimmung zwischen den drei Fällen ist befriedigend.

Es ist ja bemerkenswert, daß die Abweichung des Φ von seinem normalen Wert bei verschiedener Wellenlänge immer bei derselben Stelle

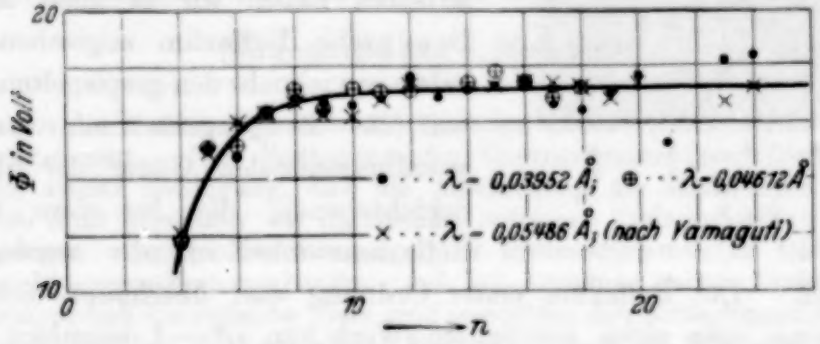


Fig. 2.

anfängt. Man kann diesen Umstand auch so ausdrücken, daß die genannte Abweichung nur durch die normale Komponente des Impulses des Elektrons bedingt wird.

3. Zinkblende. Wir haben weiter das Reflexionsspektrum einer Spaltfläche von Zinkblende, das wir bei unseren früheren Arbeiten aufgenommen haben, nochmals genau geprüft. Das Spektrum wurde nur auf einer Seite der primären Strahlen aufgenommen, und deshalb ist die Genauigkeit in Φ nicht so gut wie beim Molybdänit. In diesem Falle kann man die Wellenlänge und die Ordnung der Reflexion nicht so bestimmen, wie es beim Molybdänit geschehen ist. Denn wegen der kleineren Gitterkonstante beobachtet man im kleinen Reflexionswinkelbereich, wo der Effekt der Refraktion merklich ist, nur sehr wenige Reflexionsmaxima. Da jedoch das Azimut der Reflexionsebene bekannt war, konnten wir die Wellenlänge aus der Lage des Nebenspektrums innerhalb eines Fehlers von 0,5% direkt bestimmen.

Wir haben mit drei sehr guten Bildern (eins davon ist in Fig. 3 reproduziert), bei denen die Wellenlänge verschieden war, gearbeitet, und haben in jedem Falle die folgenden miteinander übereinstimmenden Resultate bekommen. 1. Es kommt nur eine Zuordnung von n zu jedem Reflexionsmaximum in Frage, bei der man den zweiten Flecken als Reflexion zweiter Ordnung annimmt, wie es in Fig. 3 gezeigt ist. 2. Man bekommt dann einen innerhalb des experimentellen Fehlers konstanten Wert von Φ für die Reflexion dritter, vierter und fünfter Ordnung, Φ liefert im Mittel den Wert von 12,2 Volt, welcher mit dem Werte von Yamaguti 12,7 Volt

in guter Übereinstimmung steht. 3. Bei der Reflexion zweiter Ordnung bekommt man einen nur etwa 10% kleineren Wert für Φ.

Wie man sieht, beobachtet man noch ein anderes Reflexionsmaximum (in Fig. 3 mit S bezeichnet) im kleineren Winkelbereich der Reflexion zweiter Ordnung. In unseren früheren Arbeiten haben wir es nicht als eine Braggsche Reflexion angesehen. Wir haben es vielmehr den gespiegelten Strahlen (das Beugungsmaximum an dem zweidimensionalen Gitter der obersten Schichtebene), die bei dem kleinen Reflexionswinkel intensiv werden, zugeschrieben. Die Reflexion erster Ordnung darf überhaupt nicht auftreten, wenn man einen konstanten Wert von $\mu^2 - 1$ annimmt. Wir können jedoch jetzt, wo man aus den Messungen an Molybdänit weiß, daß Φ für die Reflexion niedriger Ordnung nicht mehr konstant bleibt, annehmen, daß die fragliche Reflexion die Reflexion erster Ordnung sei, wie Yamaguti glaubt. Wenn man dies voraussetzt, bekommt man etwa 6 Volt für den Wert von Φ, also einen um 50% kleineren Wert als den normalen. Es ist daher sehr nötig, experimentell zu entscheiden, welche Ansicht richtig ist.

Fig. 3.

4. Schlußbemerkung. Um diese Erscheinung zu erklären, kann man zwei ganz verschiedene Wege wählen. Eine Möglichkeit ist, anzunehmen, daß die Struktur einiger Atomschichten an der Kristalloberfläche von der im Inneren verschieden ist; und wenn der Glanzwinkel so klein wird, daß das Elektron nicht tiefer als einige Schichtebenen in den Kristall hineindringen kann, so wird der Effekt der Oberfläche beträchtlich Es ist aber schwer, diesen Umstand einwandfrei theoretisch zu behandeln. Die zweite Möglichkeit ist, anzunehmen, daß die Gleichung (1) bei kleinen Glanzwinkeln nicht mehr gilt und der Begriff des inneren Potentials nicht mehr genau definierbar ist. Dieser letzte Umstand ist ja nach der dynamisch-theoretischen Überlegung wohl möglich. Die Arbeit von Laschkarew[1]) ist in diesem Zusammenhang sehr interessant. Eine nähere quantitative Deutung dieses Problems wollen wir an anderem Orte ausführen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Yamaguti für viele Diskussionen bestens danken.

Tokio, den 10. Februar 1934.

[1]) W. E. Laschkarew, ZS. f. Phys. **86**, 797, 1933.

Temperaturstrahlung in Funkenentladungen?

Von **W. Finkelnburg**[1]) in Karlsruhe, zur Zeit in Pasadena (Californien).

(Eingegangen am 8. März 1934.)

Es werden die Bedingungen für die Emission Planckscher Strahlung durch Gase untersucht. Zur Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts tritt die zweite Bedingung, daß die Ausdehnung der strahlenden Gasmasse groß sein muß gegenüber der maximalen optischen Tiefe unter den gegebenen Bedingungen. In Funkenentladungen ist thermodynamisches Gleichgewicht auch nicht angenähert vorhanden und bei Annahme reiner Linienstrahlung als Primärprozeß die optische Tiefe groß gegenüber den Entladungsdimensionen. Die kontinuierlichen Funkenspektren können also nicht als Temperaturstrahlung gedeutet werden, sondern müssen durch einen direkt kontinuierliche Strahlung ergebenden Primärprozeß (kontinuierliche Elektronenstrahlung) erklärt werden.

In der spektroskopischen Literatur findet man häufig die Frage erörtert, ob gewisse kontinuierliche Gasspektren, die auf andere Weise bisher nicht zu erklären waren, als „Temperaturstrahlung" aufzufassen seien[2]). In verschiedenen Fällen wird dabei aus einer meist nur sehr entfernten Ähnlichkeit der Intensitätsverteilung mit der eines Planckschen Strahlers der Schluß gezogen, daß tatsächlich Temperaturstrahlung vorläge und der Ursprung des betreffenden Spektrums damit erklärt sei. In Wirklichkeit aber scheint die Frage der Temperaturstrahlung in Gasen doch nicht so einfach zu liegen und einer näheren Erörterung wert zu sein. Wir fassen die Frage der Temperaturstrahlung dabei auf als die Frage, unter welchen physikalischen Bedingungen Strahlung mit einer dem Planckschen Gesetz folgenden Intensitätsverteilung (Hohlraumstrahlung) emittiert wird, wenn entweder keine das System abschließenden strahlungsundurchlässigen Wände vorhanden sind oder diese wie bei Gasentladungen nicht an der Strahlung beteiligt sind.

Die übliche Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichts bei genügend hoher Temperatur ist hier noch keineswegs ausreichend, da z. B. eine endliche Menge Natriumdampf, der sich bei einer Temperatur von 2000^0 abs. im thermodynamischen Gleichgewicht befinden möge, keineswegs

---

[1]) Rockefeller-Fellow. — [2]) Vgl. unter anderen etwa B. Wrede, Ann. d. Phys. **3**, 823, 1929; G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933.

ein kontinuierliches Spektrum emittiert, sondern das charakteristische Natrium-Linienspektrum.

Zur Emission Planckscher Strahlung ist vielmehr noch eine zweite Voraussetzung notwendig, und das ist die großer optischer Tiefe des strahlenden Körpers bzw. der strahlenden Gasmasse. Bei einer geringen Zahl strahlender Na-Atome erhalten wir eine starke Emission der Wellenlängen der Atomlinien. Nur weil jede Linie nicht unendlich scharf ist, sondern ihre Intensität nach beiden Seiten nur asymptotisch gegen Null geht, wird auch in den zwischen den Linien liegenden Teilen des Spektrums eine wenn auch sehr schwache Emission vorhanden sein. In einer sehr großen Natriumdampfmenge, etwa einem ganz aus Natriumdampf bestimmter Temperatur bestehend gedachten Stern, liegen die Verhältnisse ganz anders. Für die Wellenlängen der Natriumlinien wird die große Schichtdicke des strahlenden Dampfs keine große Intensitätssteigerung ergeben, weil wegen der nach dem Kirchhoffschen Gesetz dem Emissionsvermögen proportionalen Absorption Strahlung dieser Wellenlängen, die aus sehr tiefen Schichten kommt, wieder absorbiert wird. Man definiert sinngemäß als optische Tiefe die Schichtdicke, durch die Licht einer bestimmten Wellenlänge noch eben bis zur strahlenden Oberfläche durchdringen kann. Für die Wellenlängen der Emissionslinien ist die optische Tiefe also gering. In den zwischen den Linien liegenden Bereichen des Spektrums umgekehrt ist wegen der geringen Emission auch die Absorption schwach, so daß auch die aus sehr tiefen Schichten stammende Strahlung bis zur Oberfläche durchdringt und die Intensität hier steigert. Für diese Wellenlängen ist die optische Tiefe also sehr groß. *Erst wenn der Durchmesser der strahlenden Masse größer ist als die größte im gesamten Spektrum vorkommende optische Tiefe, werden wir also bei thermodynamischem Gleichgewicht ein kontinuierliches Spektrum mit einer dem Planckschen Gesetz folgenden Intensitätsverteilung beobachten.*

Die optische Tiefe ist nun von den physikalischen Bedingungen abhängig. So bewirkt z. B. Drucksteigerung im Gas eine Verbreiterung der Emissionslinien, damit ein Anwachsen der seitlichen Ausläufer der Linien und über den Zusammenhang von Emissions- und Absorptionsvermögen eine Verkleinerung der optischen Tiefe. Sitzen die Atome wie in einem festen Körper dicht beieinander, so kommen wegen der großen gegenseitigen Störungen überhaupt keine scharfen Linien mehr zur Ausstrahlung. Wir haben dann im gesamten Spektrum schon bei minimaler Schichtdicke ein großes Emissions- und Absorptionsvermögen, d. h. eine sehr geringe optische Tiefe. Feste Körper emittieren folglich schon in sehr geringer

Schichtdicke (z. B. Rußteilchen in einer Kerzenflamme) Temperaturstrahlung und nicht das Spektrum der Einzelatome. Im Fall von Gasen und Dämpfen aber ist die Emission in den zwischen den Linien liegenden Spektralgebieten normalerweise verschwindend klein. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz ist das Emissionsvermögen der Flächenhelligkeit proportional. Bei Strahlung verdünnter Gase ist der Unterschied der Flächenhelligkeit für Wellenlängen einer Emissionslinie und eines linienfreien Spektralgebiets größer als $10^8 : 1$. Rechnen wir für die Wellenlänge einer intensiven Atomlinie unter bestimmten Bedingungen mit einer optischen Tiefe von 1 cm, so wäre diese für eine linientreie Stelle des Spektrums also größer als 10^8 cm. Bei diskontinuierlicher Strahlung in Gasen muß man also schon zu Schichtdicken gehen, wie sie nur in Sternen möglich sind, um Plancksche Strahlung zu erhalten. Beobachtet man dagegen schon bei der geringen Schichtdicke eines Entladungsrohres oder Funkens kontinuierliche Strahlung, so muß ein echtes kontinuierliches Spektrum vorliegen, und tatsächlich lassen sich jetzt, wie an anderer Stelle gezeigt wird[1]), im Prinzip alle beobachteten kontinuierlichen Gasspektren durch Eingehen auf die zur Emission führenden Elementarprozesse befriedigend erklären.

Temperaturstrahlung ohne Beteiligung der Wände liegt also dann und nur dann vor, wenn Strahlung emittiert wird von einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen System, dessen Dimensionen groß sind gegenüber der maximalen optischen Tiefe der das System bildenden Materie. Aber auch wenn Temperaturstrahlung vorliegt, ist damit im Sinn der Atomphysik das beobachtete Spektrum noch keineswegs erklärt. Erst ein Eingehen auf die zur Emission führenden Elementarprozesse kann die Verteilung der optischen Tiefe über das ganze Spektrum erklären und damit ergeben, *warum* in einem bestimmten Fall bei gegebener Schichtdicke ein Plancksche Verteilung zeigendes kontinuierliches Spektrum emittiert wird. *Die Fragestellung: Ist ein kontinuierliches Spektrum durch Temperaturstrahlung oder andere Prozesse zu erklären? ist also physikalisch falsch.* Man hat vielmehr zu untersuchen, welchem Prozeß das Spektrum seine Emission verdankt, und dann zu überlegen, ob die Verhältnisse (Temperaturgleichgewicht und optische Tiefe) so liegen, daß man Plancksche Intensitätsverteilung erwarten kann.

Die Frage der optischen Tiefe ist oben behandelt worden. Wir haben jetzt nur noch zu untersuchen, ob bei den in der Literatur diskutierten

[1]) Siehe die folgende Arbeit; ferner W. Finkelnburg, Phys. Rev. **45**, 341, 1934.

Fällen thermodynamisches Gleichgewicht auch nur angenähert möglich ist. Es handelt sich hierbei um die in kondensierten Funkenentladungen hoher Stromdichte auftretenden kontinuierlichen Spektren. Hierbei stammt die dem Entladungsgas zugeführte Energie aus dem elektrischen Feld und muß durch Stöße der direkt beschleunigten Elektronen und Ionen auf die übrigen Gasteilchen übertragen werden. Nun setzt die Emission aber praktisch gleichzeitig mit dem Auftreten beschleunigter Ladungsträger ein und ist nach 10^{-5} sec bereits beendet. Da ferner während dieser ganzen Zeit eine erhebliche Energiezufuhr erfolgt, kann offensichtlich während der Emissionsdauer von einem Energiegleichgewicht zwischen den verschiedenen an der Entladung beteiligten Teilchen und damit von einer definierten Temperatur der Entladung keine Rede sein. Dabei sind die Schwierigkeiten noch gar nicht berücksichtigt, die sich prinzipiell einer Gleichverteilung der Energie in einer Entladung auch bei Gleichförmigkeit und langer Dauer derselben entgegenstellen[1]). Daß unter den beschriebenen Verhältnissen von einem Energiegleichgewicht zwischen der Strahlung und den Entladungsteilchen erst recht keine Rede sein kann, ist offenbar. Thermodynamisches Gleichgewicht ist also in einer Funkenentladung auch nicht angenähert vorhanden.

Die Voraussetzungen für echte Temperaturstrahlung des Entladungsgases in einem Funken sind also nicht gegeben. Wir haben nun noch einen Fall zu untersuchen. Es ist nämlich gelegentlich versucht worden, die fraglichen Kontinua als Temperaturstrahlung kleiner, in der Entladung losgerissener Teilchen des Elektroden- oder Röhrenmaterials zu deuten. Einmal ist aber sichergestellt, daß jedenfalls der größte Teil des in der Entladung erfolgenden Abbaus von Elektroden- und Röhrenmaterial in Form von atomarer Verdampfung erfolgt; und daß verdampfende Atome im Gegensatz zu gelegentlichen Annahmen[2]) keine Temperaturstrahlung emittieren können, ist nach den obigen Überlegungen klar. Entscheidend aber ist, daß die Temperatur dieser Materialteilchen, selbst wenn diese in genügender Zahl vorhanden wären, je nach den Entladungsbedingungen 10000 bis 50000^0 betragen müßte, wenn man sie als Ursprung der beobachteten Strahlung auffassen will. Die Übertragung der zu solcher „Aufheizung" erforderlichen Energie von den Elektronen und Ionen auf diese Teilchen ist aber nach den Stoßgesetzen in der zur Verfügung stehenden Zeit unmöglich, selbst wenn die „Elektronentemperatur" wesentlich höher ist.

---

[1]) Vgl. etwa M. Steenbeck, Phys. ZS. **33**, 809, 1932; siehe aber auch R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **86**, 161, 1933. — [2]) G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933.

Weder direkt noch indirekt ist also in Funkenentladungen ohne Annahme einer direkt kontinuierlichen Strahlung ergebenden Primärprozesses Temperaturstrahlung, d. h. kontinuierliche Strahlung Planckscher Intensitätsverteilung, zu erwarten. Die Beobachtungen über die Intensitätsverteilung der fraglichen kontinuierlichen Spektren sowie über die Gültigkeit einer Art Wienschen Verschiebungssatzes im Unterwasserfunkenspektrum stehen mit diesem Ergebnis nicht in Widerspruch, da, wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, bei der Wechselwirkung von Elektronen und Ionen in der Entladung direkt kontinuierliche Spektren emittiert werden, die unter Berücksichtigung des Effekts der verschiedenen optischen Tiefe sehr wohl eine gleichmäßige Intensitätsverteilung und bei Steigerung der Entladungsenergie eine Verschiebung der Intensität nach kurzen Wellen erwarten lassen.

Pasadena (Calif.), Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology, Februar 1934.

Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Funkenentladungen.

Von **W. Finkelnburg**[1]) in Karlsruhe, zur Zeit in Pasadena (Californien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1934.)

Ein Vergleich der in Funkenentladungen aller Art, in Flüssigkeiten und in Gasen unter hohem wie bei vermindertem Druck auftretenden kontinuierlichen Spektren ergibt Übereinstimmung aller dieser Kontinua in allen ihren Eigenschaften. Es wird gezeigt, daß diese Eigenschaften Punkt für Punkt mit den für kontinuierliche Elektronenstrahlung zu erwartenden übereinstimmen, und daß die kontinuierlichen Funkenspektren, deren auffallendste Vertreter das kontinuierliche Unterwasserfunkenspektrum, das kontinuierliche Spektrum der exploded wires und das Lyman-Andersonsche Vakuumfunkenkontinuum sind, als kontinuierliche Elektronenstrahlung gedeutet werden müssen.

1. Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat der Verfasser[2]) gezeigt, daß die von freien Elektronen bei Bewegung in den Feldern positiver Ionen emittierte kontinuierliche Strahlung in Gasentladungen hoher Stromdichte ihrer Intensität nach einen erheblichen Beitrag zu den auftretenden Spektren liefern muß. Die Untersuchung ergab für den speziellen Fall von Kondensatorentladungen durch Vakuumröhren, daß das von Anderson beobachtete sehr intensive kontinuierliche Spektrum nur durch diese Elektronenstrahlung erklärt werden kann, und daß die wesentlichsten Eigenschaften des Spektrums mit dieser Theorie in Übereinstimmung stehen.

In der vorliegenden Mitteilung sollen diese Überlegungen auf die übrigen Entladungsformen hoher Stromdichte ausgedehnt werden. Dabei werden wir nicht nur die Emission der üblichen kondensierten Funkenentladungen bei hohem wie bei niedrigem Druck erklären können, sondern wir werden namentlich auch zum Verständnis des viel untersuchten, in seinem Ursprung aber noch ungedeuteten kontinuierlichen Unterwasserfunkenspektrums kommen. Als interessantes Beispiel extrem stromstarker Funkenentladungen werden wir ferner auch die Kondensatorentladungen durch sehr dünne Metalldrähte behandeln und feststellen, daß die Grunderscheinungen und Eigenschaften der Spektren dieser „exploded wires" dieselben sind wie die im Unterwasserfunkenspektrum und in den Spektren der übrigen kondensierten Funkenentladungen bei beliebigem Druck.

---

[1]) Rockefeller-Fellow. — [2]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **88**, 297, 1934, weiterhin als „I" zitiert; vgl. auch W. Finkelnburg, Phys. Rev. **45**, 341, 1934.

2. Das Prinzip der kontinuierlichen Elektronenstrahlung.

Das Prinzip der kontinuierlichen Elektronenstrahlung, der wir die angeführten kontinuierlichen Spektren zuschreiben, zeigt Fig. 1, die das Energieniveauschema eines Atoms darstellt. Beginnt man wie üblich die Energiezählung beim ionisierten Atom (Zustand E_0), so hat die Schrödingergleichung des Atoms Lösungen für eine Anzahl diskreter negativer Energie-Eigenwerte, die die Energiezustände des Atoms darstellen, dagegen für *alle* positiven Energiewerte, entsprechend der Tatsache, daß das durch die Ionisation freigewordene Elektron jeden beliebigen Betrag an kinetischer Energie besitzen kann. In der Sprache der alten Bohrschen Theorie entsprechen den diskreten Atomtermen die gequantelten Kreis- und Ellipsenbahnen des gebundenen Elektrons, dem kontinuierlichen Termbereich die ungequantelten Hyperbelbahnen des freien Elektrons um das positive Atomion.

Fig. 1.
Schema der Übergänge bei frei-gebunden-Strahlung und bei frei-frei-Strahlung.

Kontinuierliche Strahlung wird nun emittiert erstens bei Übergängen vom kontinuierlichen Termbereich zu einem der diskreten Atomterme (Frei-gebunden-Strahlung, Seriengrenzkontinua) und zweitens bei Übergängen im kontinuierlichen Termbereich selbst als sogenannte Frei-frei-Strahlung. Fig. 1 zeigt aber, daß beide Fälle nicht grundsätzlich verschieden sind, da Übergänge vom kontinuierlichen Termbereich zu hochangeregten diskreten Termen einen Übergangsfall darstellen. Befindet sich das Atom nämlich wie bei Gasentladungen hoher Stromdichte in einem durch benachbarte Elektronen und Ionen hervorgerufenen störenden elektrischen Feld, so verhalten sich die hochangeregten diskreten Zustände schon zum Teil völlig, zum Teil nahezu wie ionisierte Zustände. Auch auf der langwelligen Seite der Seriengrenze erhalten wir folglich schon kontinuierliche Strahlung, das sogenannte Übergreifen des Grenzkontinuums über die Seriengrenze[1]). Unter dem Einfluß der Störungen durch die um-

[1]) Vgl. W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 531, 1933; ZS. f. Phys. **70**, 375, 1931.

gebenden Ionen und Elektronen ergeben die Frei-gebunden-Übergänge also mehr oder weniger ausgedehnte[1]) Kontinua mit Maxima in der Nähe der Seriengrenzen (die bei genügender Schichtdicke verschwinden können), während die Frei-frei-Strahlung weit ausgedehnte, gleichförmige Kontinua ohne besondere Maxima liefert.

Wie in Arbeit I[2]) schon genauer auseinandergesetzt wurde, können die betrachteten Übergänge natürlich in beiden Richtungen erfolgen, d. h. der kontinuierlichen Emission entspricht auch eine kontinuierliche Absorption, und Fig. 1 zeigt bei Umkehrung der Pfeilrichtungen den Zusammenhang zwischen Gebunden-frei-Absorption (Photoionisation) und Frei-frei-Absorption. *Dieser Zusammenhang zwischen Emission und Absorption ist für die kontinuierliche Elektronenstrahlung charakteristisch und bei keinem anderen zu einem kontinuierlichen Spektrum führenden Prozeß zu finden.*

Aus der Theorie folgen aber noch eine Reihe weiterer Eigenschaften, die es gestatten, mit großer Sicherheit festzustellen, ob ein beobachtetes Kontinuum durch Elektronenstrahlung zu erklären ist oder nicht. Für die Intensität der Elektronenstrahlung ist in erster Linie maßgebend die sekundliche Zahl der Stöße zwischen Elektronen und Ionen in der Volumeneinheit. Notwendige Bedingung sind also hohe Werte der Elektronen- und Ionendichte. Wachsende Elektronendichte und damit wachsende Intensität der Elektronenstrahlung erwarten wir bei kondensierten Funkenentladungen folglich:

1. bei Vergrößerung der Kapazität im Entladungskreis;
2. bei Vergrößerung der Aufladespannung des Kondensators;
3. bei Verkürzung der Funkendauer;
4. bei Einschnürung der Entladung auf einen geringeren Querschnitt.

Wachsende Ionendichte ist an die gleichen Bedingungen geknüpft, weil die Ionisierung der Zahl und Energie der Elektronenstöße, d. h. der Stromdichte und der Spannung, proportional ist.

Aus der Theorie und dem Zusammenhang mit den Entladungsbedingungen folgen ferner die folgenden Eigenschaften:

5. Die Intensität der Strahlung und ihre Intensitätsverteilung ist bei vorherrschender Frei-frei-Strahlung in erster Näherung unabhängig vom Elektrodenmaterial und dem Medium, in dem die Entladung stattfindet. Bei abnehmender mittlerer Elektronengeschwindigkeit in der Entladung wächst aber der Beitrag der Frei-gebunden-Strahlung und bewirkt ein Hervortreten individueller Eigenschaften (Intensitätsmaxima auf der kurz-

[1]) Für die Ausdehnung von Grenzkontinua vgl. etwa H. Krefft u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **73**, 681, 1932. — [2]) W. Finkelnburg, I, l. c.

welligen Seite der Seriengrenzen), namentlich bei geringer Schichtdicke der Entladung. In zweiter Näherung sind die Ionisierungsspannungen der beteiligten Gase und Dämpfe sowie die Verdampfungstemperatur des Elektrodenmaterials für die Strahlungsintensität maßgebend.

6. Mit der Emission der kontinuierlichen Elektronenstrahlung ist eine der Stoßzahl zwischen Elektronen und Ionen proportionale kontinuierliche Absorption verbunden. Diese bewirkt, daß es für jede Wellenlänge eine maximale Schichtdicke, die optische Tiefe, gibt, derart, daß Strahlung aus tieferen Schichten infolge der Absorption nichts mehr zur Oberflächenhelligkeit beiträgt. Bei genügend großer Schichtdicke der Entladung kann infolge des Effekts der verschiedenen optischen Tiefe in verschiedenen Spektralgebieten auch bei vorherrschender Frei-gebunden-Strahlung ein gleichmäßig kontinuierliches Spektrum emittiert werden.

7. Werden gleichzeitig mit dem Kontinuum auch Linien emittiert, so müssen diese hochangeregten Atomen oder Ionen angehören und durch die Wirkung der Ionenfelder verbreitert sein.

Diese Eigenschaften bieten ein gutes Kriterium für die Deutung eines Kontinuums als Elektronenstrahlung. Eine Berechnung der in den verschiedenen Fällen zu erwartenden Intensität der Strahlung ist bisher noch nicht möglich. Einmal nämlich gibt es bisher weder eine quantitative Theorie der Emission, noch der Absorption bei Übergängen in dem uns interessierenden Gebiet, d. h. für Frei-frei-Übergänge langsamer Elektronen und für Übergänge zwischen kontinuierlichem Termbereich und hochangeregten gestörten Atomtermen. Weiterhin aber wissen wir noch zu wenig Quantitatives über Zahl und Bahnen der Elektronen und Ionen unter den verschiedenen Entladungs- und Druckverhältnissen, um selbst bei Kenntnis eines theoretischen Wirkungsquerschnitts der Ionen die Elektronenstoßzahl und damit unter Berücksichtigung der Absorption die Intensität der Strahlung während eines Funkenablaufs berechnen zu können[1]). Eine quantitative Weiterführung unserer Überlegungen erfordert also zunächst eine Erweiterung unserer Kenntnis der Theorie der Elek-

[1]) Es sei aber erwähnt, daß man unter plausiblen Annahmen über Elektronen- und Ionendichte und bei Rechnung mit einem mittleren, aus der Kramersschen Theorie folgenden Wirkungsquerschnitt zu einer größenordnungsmäßig richtigen Intensität der Strahlung für die gleich zu besprechenden Fälle gelangt. So ergibt sich für einen vom Verfasser untersuchten Funken in 10 Atm. Stickstoff eine sekundliche Emissionszahl, die der eines Planckschen Strahlers von 80000° im gleichen Gebiet entspricht. In Übereinstimmung mit dieser hohen Intensität erhält man ein kräftiges Spektrum dieser Entladung mit nur 100 Einzelfunken zu je etwa 10^{-7} sec, d. h. mit einer Belichtungszeit von nur 10^{-5} sec.

tronenstrahlung und -absorption, der Vorgänge und Bewegungsverhältnisse im kondensierten Funken, und schließlich exakte Intensitätsmessungen der auftretenden Kontinua in Abhängigkeit von den oben angegebenen Versuchsbedingungen.

3. Die Eigenschaften der Funkenkontinua.

Stromstarke Kondensatorentladungen, in denen wir kontinuierliche Elektronenstrahlung erwarten, finden wir in den verschiedensten Erscheinungsformen, und alle emittieren mehr oder weniger intensive kontinuierliche Spektren im gesamten sichtbaren und zum mindesten dem nahen ultravioletten Spektralbereich. An einer sehr ausgeprägten Form, der Entladung eines Kondensators großer Kapazität durch eine Vakuumröhre, haben wir die Frage der kontinuierlichen Elektronenstrahlung erstmalig ausführlich behandelt[1]). Zwei weitere ausgeprägte, aber äußerlich ganz verschiedene Erscheinungsformen sind die Kondensatorentladungen durch eine Flüssigkeitsschicht, meist kurz Unterwasserfunken genannt, und die Entladungen von Kondensatoren sehr hoher Kapazität durch dünne, beim Stromdurchgang verdampfende Metalldrähte (exploded wires). Endlich gehören zu den zu behandelnden Erscheinungen alle unter Parallelschaltung eines Kondensators erzeugten Entladungen, die sogenannten kondensierten Funken.

Der in allen kondensierten Entladungen bei geringem wie bei normalem Druck, besonders intensiv aber bei erhöhtem Druck auftretende kontinuierliche Untergrund ist als unangenehme, die Beobachtung feiner Linien erschwerende Begleiterscheinung von allen Spektroskopikern oft beobachtet, aber niemals systematisch untersucht worden[2]). Interessante Einzelheiten aber sind in einigen der neueren Arbeiten über die Funkenentwicklung zu finden[3]). Der Unterflüssigkeitsfunke dagegen ist in den letzten 35 Jahren wegen seines intensiven Kontinuums von zahlreichen Forschern eingehend untersucht worden, so daß wir über seine Eigenschaften gut unterrichtet sind[4]). Das gleiche gilt für die Metalldrahtentladungen, wie wir die exploded wires nennen wollen; sie sind namentlich von Anderson und Smith[5])

---

[1]) W. Finkelnburg, I, l. c. — [2]) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie II; ferner W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren I, Phys. ZS. **31**, 1, 1930; II, ebenda **34**, 529, 1933; siehe auch ZS. f. Phys. **70**, 375, 1931. — [3]) U. a. E. O. Lawrence u. F. G. Dunnington, Phys. Rev. **35**, 396, 1930; V. v. Hámos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930. — [4]) Für die umfangreiche Literatur siehe W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren, l. c. — [5]) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **51**, 37, 1920; S. Smith, ebenda **61**, 186, 1925; J. A. Anderson u. S. Smith, ebenda **64**, 295, 1926.

in einer Reihe außerordentlich interessanter Arbeiten genauestens untersucht worden.

Wir werden im folgenden zeigen, daß trotz aller äußeren Unterschiede die Grunderscheinungen und Eigenschaften der Spektren des Unterflüssigkeitsfunkens, der Metalldrahtentladungen und der übrigen kondensierten Entladungen die gleichen sind, und daß sie mit den oben beschriebenen, für kontinuierliche Elektronenstrahlung zu erwartenden Eigenschaften in allen untersuchten Punkten übereinstimmen. Dabei ist hier stets von den echten kontinuierlichen Spektren die Rede, die unabhängig von den Linien auftreten. Daß namentlich in linienreichen Spektren und bei hohem Druck auch Linienverbreiterungen zu den kontinuierlichen Erscheinungen beitragen, ist bekannt.

Der Unterflüssigkeitsfunke. Der in einer Flüssigkeit durch Entladung eines Kondensators erzeugte Funke zeigt schon äußerlich die Merkmale großer Energiewirkung in kurzer Zeit und auf kleinem Raum: der Funke ist kurz, blendend hell, ist von einem harten lauten Knall begleitet, und die Elektroden verdampfen bzw. zerstäuben in starkem Maße. Das Spektrum besteht aus einem intensiven, über das ganze sichtbare und ultraviolette Gebiet bis mindestens 1850 Å sich ausdehnenden kontinuierlichen Spektrum, auf dem in Absorption die verbreiterten Bogenlinien und meist in Emission stark verbreitert die Funkenlinien des Elektrodenmetalls sichtbar sind. Ob diese gleichzeitig mit dem Kontinuum erscheinen oder in einem späteren Funkenstadium, ist nicht festgestellt, da Drehspiegelversuche nicht ausgeführt zu sein scheinen. Das helle Kontinuum tritt bei allen Elektrodenmetallen und in allen untersuchten Flüssigkeiten (Wasser, Salzlösungen, Öle und andere Kohlenwasserstoffe, Tetrachlorkohlenstoff, geschmolzener Schwefel, Phosphor, Brom und flüssiger Sauerstoff) auf, doch sind Unterschiede in Intensität und Intensitätsverteilung sichergestellt[1]).

Die Intensität des Kontinuums wächst bei Vergrößerung der an den Kondensator angelegten Spannung erheblich[2]); sie wächst ferner bei Verkleinerung des Elektrodendurchmessers [größere Stromdichte[3])]. Einschalten von Selbstinduktion in den Entladungskreis, durch die bei gleicher Funkenenergie die Dauer des Einzelfunkens verlängert und damit die Stromdichte verkleinert wird, schwächt das Kontinuum in starkem Maße[4]). Gleichzeitig bewirkt die Selbstinduktion eine Intensitätsschwächung der Funkenlinien;

---

[1]) Vgl. etwa H. Konen, Ann. d. Phys. **9**, 742, 1902; G. E. Hale u. N. A. Kent, Publ. Yerkes Obs. **3**, I, 29, 1903. — [2]) B. Wrede, Ann. d. Phys. **3**, 823, 1929 u. a. — [3]) H. Stuecklen, ZS. f. Phys. **30**, 24, 1924 u. a. — [4]) B. Wrede, H. Stuecklen, l. c. u. a.

durch weitere Vergrößerung der Selbstinduktion erhält man einen allmählichen Übergang zum gewöhnlichen Bogenlinienspektrum in Emission auf schwachem kontinuierlichem Untergrund[1]). Von den weiteren Beobachtungen ist noch erwähnenswert die Verschiebung der Intensität des Kontinuums nach kürzeren Wellen bei wachsender Funkenenergie, die von Wrede[1]) nachgewiesen worden ist. Daß die daraus gezogenen Folgerungen über Temperaturstrahlung im Unterwasserfunken hinfällig sind, wird an anderer Stelle gezeigt[2]).

Die Metalldrahtentladungen. Auch der bei Kondensatorentladungen durch sehr dünne Drähte auftretende Funke zeigt die Merkmale größter Energiewirkung auf kleinem Raum und in kurzer Zeit: Er besitzt eine enorme Flächenhelligkeit, die von Anderson[3]) durch Vergleich der Expositionszeiten auf die 200fache der Sonnenoberfläche geschätzt wird; er ist von einem kurzen, sehr harten Knall begleitet und zeigt, wenn er in geschlossenen Röhren stattfindet, eine starke Explosionswirkung.

Das Spektrum der Entladungen besteht aus einem sehr intensiven Kontinuum im gesamten sichtbaren und ultravioletten Gebiet, das von verbreiterten Absorptions- und gelegentlich auch stark verbreiterten Emissionslinien überlagert ist. Durch Drehspiegelversuche hat Smith[4]) nachgewiesen, daß während der ersten Oszillationen, d. h. zur Zeit höchster Stromdichte, nur das Kontinuum emittiert wird. Während der folgenden, mit abnehmender Energie stattfindenden Funkenoszillationen treten dann die Emissionslinien auf, deren Verbreiterung mit dem allmählichen Verschwinden des Kontinuums schrittweise abnimmt [vergleiche die ausgezeichneten Aufnahmen bei Smith![4])]. Das Kontinuum tritt mit großer Intensität bei allen Metallen, ferner auch bei Entladungen durch mit Salzlösungen getränkte Asbestfasern[5]) auf. Eine geringe Abhängigkeit der Intensität von dem verwendeten Material scheint wie beim Unterflüssigkeitsfunken sichergestellt. Die Intensität des Kontinuums wächst bei Vergrößerung der an den Kondensator angelegten Spannung stark. Bei Einschaltung von Selbstinduktion in den Entladungskreis nimmt wie beim Unterwasserfunken die Intensität des Kontinuums ab; bei weiterer Vergrößerung der Selbstinduktion erhält man einen allmählichen Übergang zum gewöhnlichen Funken- und schließlich Bogenspektrum. Während der Emission des Kontinuums absorbiert der Entladungsdampf nach An-

---

[1]) B. Wrede, Ann. d. Phys. **3**, 823, 1929 u. a. — [2]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **88**, 763, 1934. — [3]) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **51**, 37, 1920. — [4]) S. Smith, Astrophys. Journ. **61**, 186, 1925. — [5]) R. A. Sawyer u. L. Becker, Astrophys. Journ. **57**, 98, 1923.

dersons Versuchen kontinuierlich, und zwar scheint bei höchster Stromdichte schon eine Schicht von 2 mm Dicke vollständig zu absorbieren. Bei den Metalldrahtentladungen ist endlich eine starke Druckabhängigkeit der Erscheinungen festgestellt worden, die wohl durch die Veränderung der Entladungsdauer und die verschieden starke Einschnürung der Entladung und die dadurch bedingte verschiedene Stromdichte zu erklären ist. Bei Erzeugung der Entladung in einem ausgepumpten Rohr beobachtete Anderson nur ein schwaches Kontinuum mit verbreiterten Emissionslinien. Bei Drucksteigerung stieg die Intensität des Kontinuums stark an, während die Bogenlinien sich in Absorptionslinien verwandelten. Die höchste Intensität des Kontinuums endlich erhielt er bei Entladungen in dem engen Schlitz eines Holzblocks. In diesem Fall steht der Ausdehnung des bei der „Explosion" des Drahts gebildeten Metalldampfs ein sehr großer Widerstand entgegen; wir haben eine kurzdauernde eingeschnürte Entladung mit entsprechend hoher Elektronen- und Ionendichte.

Die kondensierten Funken in Gasen. Aus dieser Zusammenstellung der Eigenschaften der Spektren des Unterwasserfunkens und der Drahtentladungen geht klar hervor, daß es sich um grundsätzlich gleichartige Erscheinungen handelt, und es bleibt nun noch nachzuweisen, daß auch die Spektren der gewöhnlichen kondensierten Funken in Gasen bei hohem wie bei niedrigem Druck dieselben Erscheinungen zeigen.

Für kondensierte Entladungen bei einem Gasdruck von nur wenigen mm Hg ist das an dem extremen Fall des Andersonschen Stromdichtekontinuums ja schon im einzelnen gezeigt worden[1]). In Wasserstoff von 1 mm Druck haben ferner Bay, Steiner und der Verfasser[2]) bei Kondensatorentladungen geringerer Energie neben den verbreiterten Balmerlinien einen das ganze sichtbare Spektralgebiet überdeckenden kontinuierlichen Grund gefunden, dessen Intensität mit wachsender Funkenenergie zunahm, bei Einschaltung von Selbstinduktion oder Ohmschem Widerstand (Verlängerung der Funkendauer) aber stark abnahm. In einer leider sehr kurzen Arbeit berichtet ferner Hulburt[3]) über die Beobachtung völlig kontinuierlicher Spektren gleichen Charakters und annähernd gleicher Intensität bei Entladungen eines 15000 Volt-1 μF-Kondensators durch Wasserstoff, Stickstoff, Helium und Sauerstoff von 30 bis 60 mm Druck. Wenn es auch mangels näherer Angaben nicht möglich ist, zu entscheiden, ob an der Gleichförmigkeit der Kontinua nicht Überbelichtung mitbeteiligt ist, so sprechen doch die Versuchsbedingungen im Sinne unserer Anschauungen

[1]) W. Finkelnburg, I, l.c. — [2]) Z. Bay, W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 351, 1931. — [3]) E. O. Hulburt, Phys. Rev. **36**, 13, 1930.

für echte Kontinua. Die Stromdichte war bei Verwendung einer 4 mm-Kapillare sehr groß, der Funke äußerst intensiv (ein einziger Funke genügte zur Aufnahme des Spektrums!). Die Länge der Kapillare betrug 7 cm, war also groß gegen die nach Andersons Versuchen zu erwartende optische Tiefe, was die Gleichförmigkeit der Spektren erklären mag. Bei Verwendung geringerer Kapazität traten die individuellen Spektren auf einem kontinuierlichen Grund auf, ganz entsprechend unserer Erwartung.

Bei Funken unter erhöhtem Druck ($p > 1$ Atm.) zeigt schon ein Vergleich der Spektren etwa eines Funkens zwischen Eisenelektroden nach Aufnahmen von Hale und Kent[1]) und vom Verfasser mit den Spektren einer Eisendrahtentladung und eines Unterwasserfunkens zwischen Eisenelektroden, daß der stark kondensierte Druckfunke einer Drahtentladung oder einem Unterwasserfunken sehr geringer Energie entspricht. In allen Fällen beobachtet man das gleiche Auftreten eines kontinuierlichen Grundes sowie stark verbreiterter, oft Selbstumkehr zeigender Linien. In allen Fällen zeigt die Untersuchung linienarmer Spektren (Fe ist hierfür natürlich ungeeignet), daß das Kontinuum unabhängig von den gleichzeitig auftretenden Linienverbreiterungen ist. Wie beim Flüssigkeits- und Drahtfunken tritt auch im kondensierten Gasfunken dieser kontinuierliche Grund bei allen Elektrodenmetallen und in allen Gasen mit ungefähr gleicher Intensität auf. Seine Intensität steigt wie bei den oben behandelten Spektren bei Steigerung der Funkenenergie, Verkürzen der Funkendauer durch Verkleinerung der Selbstinduktion sowie bei Druckerhöhung, die die Querausdehnung der Entladung verkleinert und dadurch die Stromdichte erhöht. Eine Serie von Aufnahmen eines Cu-Funkens, die Verfasser bei von 1 auf 30 Atm. steigendem Druck in Stickstoff aufnahm, zeigte die gleichen Veränderungen bezüglich des kontinuierlichen Grundes, der Linienverbreiterung und der Selbstumkehr, wie sie von Unterwasserfunkenaufnahmen bei Variation der Funkenenergie durch Veränderung der Ladespannung des Kondensators bekannt ist.

In bester Übereinstimmung mit unserer Erwartung und mit Smiths[2]) Beobachtungen an den Drahtentladungen steht endlich der Befund von Lawrence und Dunnington[3]) sowie v. Hámos[4]), die bei Luftfunkenuntersuchungen mittels der Kerrzelle fanden, daß der kontinuierliche Grund zur Zeit der höchsten Stromdichte und zusammen mit stark verbreiterten

[1]) G. E. Hale und N. A. Kent, Publ. Yerkes Obs. **3**, I, 29, 1903. — [2]) S. Smith, Astrophys. Journ. **61**, 186, 1925. — [3]) E. O. Lawrence und F. G. Dunnington, Phys. Rev. **35**, 396, 1930. — [4]) V. v. Hámos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1930.

Emissionslinien emittiert wird, und daß sich das Spektrum bei abnehmender Stromdichte allmählich zum normalen Linienspektrum ohne merklichen kontinuierlichen Grund weiterentwickelt. Das normalerweise beobachtete Funkenspektrum entsteht also durch Überlagerung der verschiedenen in den verschiedenen Funkenstadien emittierten Spektren. Besonders interessant ist endlich die Beobachtung der genannten Autoren, daß das Kontinuum im ersten Funkenstadium intensiv nur in der Nähe der Elektroden auftritt. Die größte Intensität liegt dabei vor der Anode, wo nach Ausbildung der Elektronenlawine die größte Elektronendichte herrscht. Daß auch an der Kathode das Kontinuum intensiver ist als in der Mitte der Entladung, ist durch die dort konzentrierte positive Raumladung, also große Ionendichte, bedingt, infolge der trotz relativ geringer Elektronenzahl die Stoßzahl zwischen Elektronen und Ionen groß ist.

4. Die Deutung der Funkenkontinua als Elektronenstrahlung.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften der Kontinua aller behandelten Entladungsformen miteinander und mit den oben festgestellten, für kontinuierliche Elektronenstrahlung zu erwartenden, so sehen wir, daß die Eigenschaften, soweit untersucht, für alle Spektren die gleichen sind und Punkt für Punkt mit den theoretischen Eigenschaften der Elektronenstrahlung übereinstimmen[1]).

Bei allen Entladungen steigt die Intensität der Kontinua bei Vergrößerung der Elektronen- und Ionendichte durch Vergrößerung der Kapazität des Kondensators, durch Erhöhung der Kondensatorspannung, durch Verkürzung der Entladungsdauer und durch Einschnürung der Entladung auf einen geringeren Querschnitt. Bei allen Entladungen sind die Kontinua in erster Näherung unabhängig vom Material der Elektroden und des Mediums, in dem die Entladung stattfindet. Die zu erwartende kontinuierliche Absorption ist nachgewiesen für zwei extreme, äußerlich ganz verschiedene Entladungstypen, die Vakuumfunken und die Drahtentladungen; andere Entladungen sind in bezug auf kontinuierliche Absorption noch nicht untersucht worden. In allen Fällen, mit Ausnahme des noch nicht untersuchten Unterflüssigkeitsfunkens, ist endlich die für Elektronenstrahlung zu erwartende Zeitabhängigkeit gefunden worden. Stets wird das Kontinuum nur während der ersten Funkenoszillationen, d. h. in Stadien außerordentlich hoher Stromdichte emittiert, meist zusammen mit stark verbreiterten Funkenlinien, während die Bogenlinien in der Regel als Ab-

[1]) Daß die Eigenschaften der Kontinua eine Deutung als Molekülkontinua ausschließen, braucht kaum erwähnt zu werden. Vgl. die Diskussion in I, l. c.

sorptionslinien auftreten. Während in den weiteren Entwicklungsstadien des Funkens bei abnehmender Stromdichte das gewöhnliche Funken- und schließlich das Bogenspektrum erscheint, verschwindet schrittweise das Kontinuum. Im ersten Funkenstadium endlich, in dem noch eine räumliche Inhomogenität der Elektronen- und Ionendichte vorhanden ist, tritt das Kontinuum intensiv nur an Stellen hoher Elektronen- und Ionendichte auf. Irgendwelche Beobachtungen, die der hier gebrachten Theorie widersprechen, sind in der Literatur nicht zu finden.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist also in allen untersuchten Punkten so gut, daß wir wohl zu dem Schluß berechtigt sind, daß die behandelten Funkenkontinua gleichartige Erscheinungen sind und als kontinuierliche Elektronenstrahlung aufgefaßt werden müssen.

Welcher Anteil der kontinuierlichen Strahlung durch Frei-frei-Übergänge und welcher durch Frei-gebunden-Übergänge zu erklären ist, läßt sich nur in einigen Fällen mit gewisser Sicherheit angeben[1]). Das von Bay, Steiner und dem Verfasser untersuchte wenig intensive Kontinuum des Niederdruckfunkens muß jedenfalls im untersuchten sichtbaren Spektralgebiet als Frei-frei-Strahlung aufgefaßt werden, da seine Gleichförmigkeit nicht durch den Effekt der verschiedenen optischen Tiefe bewirkt sein kann (Röhrenlänge klein gegenüber der optischen Tiefe bei der geringen Stromdichte). Das gleiche gilt von dem kontinuierlichen Grund, den Anderson bei Drahtentladungen in Röhren unter vermindertem Druck findet. Auf der anderen Seite ist namentlich bei allen Entladungen unter erhöhtem Druck und somit besonders beim Unterflüssigkeitsfunken eine wesentliche Beteiligung von Frei-gebunden-Strahlung wegen der größeren Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit bei höherem Druck theoretisch zu erwarten und beim Unterwasserfunken durch beobachtete Unterschiede in der Intensitätsverteilung bei Verwendung verschiedener Elektrodenmetalle auch sichergestellt. Eine genauere Diskussion erfordert auch hier Messungen der Intensitätsverteilung bei verschiedenen Drucken und Stromdichten.

Mein Dank gilt wiederum Herrn Prof. R. A. Millikan für die Gastfreundschaft in seinem Institut, ferner zahlreichen Herren des Norman Bridge Laboratory für wertvolle Diskussionen.

Pasadena (Calif.), Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology, Februar 1934.

[1]) Vgl. I, l. c.

Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen.

Von **Johannes Picht** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1934.)

Es wird für die mathematische Darstellung der Intensitätsverteilung der mit Linsenrasterfilmen erzeugbaren Interferenzen ein Integralausdruck angegeben und begründet. Ferner wird das Resultat mitgeteilt, das man erhält, wenn man jenes Integral durch Reihenentwicklung des Integranden auswertet. Durch zweckentsprechende Zerlegung jener Mehrfachsumme wird angegeben, in welcher Weise die zahlenmäßige Anwendung jener Formel auf praktische Beispiele zu geschehen hätte.

In einer früheren Arbeit wurden von G. Heymer[1]) die Interferenzerscheinungen an (Zylinder-) Linsenrasterfilmen behandelt. Nach einer Beschreibung jener Erscheinungen gibt Heymer auch eine theoretische Erklärung für die besonderen Eigentümlichkeiten, die bei diesen Interferenzerscheinungen zu beobachten sind, besonders für die ziemlich scharf begrenzte Anzahl der auftretenden Intensitätsmaxima und -minima. Diese beschränkte Anzahl läßt sich — wie Heymer zeigt — in einfacher, ziemlich elementarer Weise theoretisch begründen. Schwieriger ist es, genauere Aussagen über die Intensitätsverteilung im ganzen Interferenzbild zu machen. Und doch weist das Interferenzbild gerade in dieser Hinsicht — wie von Heymer veröffentlichte Aufnahmen von Interferenzbildern zeigen — ziemlich starke Verschiedenheiten auf, die von Heymer — wohl mit Recht — auf Ungleichmäßigkeiten der Rasteroberfläche zurückgeführt werden[2]).

Ich habe seinerzeit versucht, für die genaue Intensitätsverteilung die exakte Formel aufzustellen, und diese Formel, d. h. das betreffende Integral, in Reihendarstellung auszuwerten. Leider war es mir bisher aus zeitlichen Gründen nicht möglich, die Endformel für ein bestimmtes praktisches Beispiel zahlenmäßig auszuwerten und so das theoretische Ergebnis mit dem experimentellen zu vergleichen. Vorbehaltlich einer späteren zahlenmäßigen Auswertung gebe ich nachfolgend die erhaltenen theoretischen Resultate. Dabei beschränke ich mich darauf, das Ausgangsintegral anzugeben und kurz zu begründen und gebe dann — ohne auf die

[1]) G. Heymer, ZS. f. techn. Phys. **12**, 578—582, 1931; Veröffentl. des wiss. Zentral-Lab. d. Agfa, Bd. 2, S. 111—117, 1931. — [2]) Wie mir Herr Heymer während der Drucklegung dieser Arbeit mitteilte, denkt er speziell an Abweichungen aller einzelnen Rasterzylinder eines Films von der Kreiszylinderform.

zum Teil recht langwierige Zwischenrechnung einzugehen — gleich die Endformel für die Lichtbewegung im Interferenzbild.

Wir setzen mit Heymer voraus, daß eine ebene Welle — paralleles Licht — senkrecht auf den Linsenrasterfilm auffalle, und zwar so, daß die Zylinderflächen des Films dem einfallenden Licht zugewandt sind (Fig. 1).

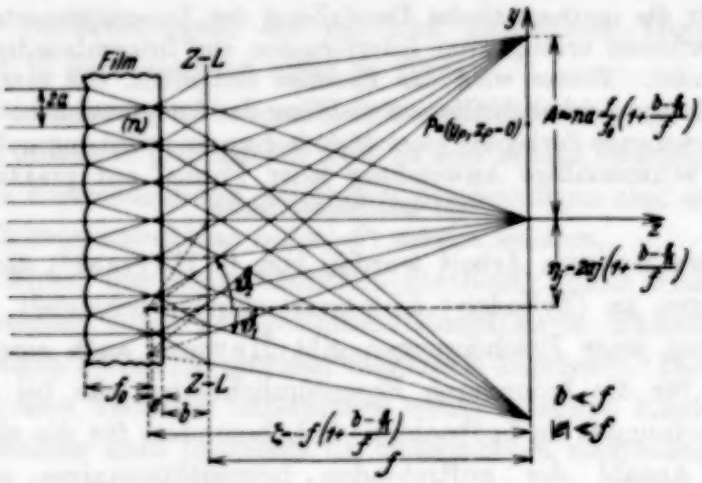


Fig. 1.

Jede einzelne Zylinderfläche sammelt das auf sie fallende Licht in einer Brennlinie, deren Abstand von der zweiten (ebenen) Begrenzungsfläche des Films gleich e sei, wobei $e < 0$ sei, wenn die Brennlinie noch *im* Film liegt, wie es in der Zeichnung angenommen wurde. Der Brechungsindex des Films sei n. Die Öffnung der einzelnen Zylinderwellen ist gegeben durch $\hat{\vartheta}_0 = \pm \operatorname{arctg} \frac{a}{f_0}$, wenn f_0 (etwa) die Brennweite der Zylinderflächen des Rasters bezeichnet. Die Lichtstrahlen treffen dann auf die ebene Hinterfläche des Films und erleiden bei ihrem Übertritt in Luft eine Ablenkung. Es ändert sich dadurch die Öffnung der einzelnen Zylinderwellen sowie die Lage der — für das Zustandekommen der Interferenzerscheinungen bedeutsamen — Brennlinien der Zylinderwellen. Die einzelnen Brennlinien, d. h. die einzelnen Zylinderwellen, sind untereinander kohärent. Wir denken sie uns numeriert und bezeichnen ihre Nummer durch den Buchstaben bzw. Index j.

Im Abstand b von der ebenen Fläche des Rasterfilms befinde sich eine Zylinderlinse Z-L der Brennweite f, deren Zylinderachse den Zylinderachsen der Rasterzylinderflächen parallel sei. *Jedem* Strahl einer der Zylinderwellen entspricht — zweidimensional betrachtet — in *jeder anderen* Zylinderwelle ein paralleler Strahl, die durch die Zylinderlinse Z-L so aus ihrer

Richtung abgelenkt werden, daß sie sich alle im gleichen Punkt der Brennebene der Zylinderlinse Z-L schneiden. Die Randstrahlen *aller* Zylinderwellen schneiden sich also in dem Punkte $y = +A$ bzw. $y = -A$ der Brennebene der Zylinderlinse Z-L, deren Schnitt mit der Zeichenebene wir als y-Achse wählen. Die z-Achse steht auf ihr senkrecht und weist in die Fortschreitungsrichtung des Lichtes. Die durch die Zylinderlinse Z-L entworfenen (virtuellen) Bilder der oben genannten kohärenten Brennlinien liegen — bei Voraussetzung idealer Abbildung — an den Stellen $y = \eta_j$, $z = \zeta = \text{const}$. Es ist (wenn — wie hier stets vorausgesetzt — $e \ll f$ und $b \ll f$ ist)

$$\zeta = -f\left(1 + \frac{n\,b - e}{n\,f}\right) = -f^*.$$

Ferner wird

$$\eta_j = 2\,j\,a\left(1 + \frac{n\,b - e}{n\,f}\right) = 2\,j\,a^*,$$

falls η_0 auf der optischen Achse der Zylinderlinse Z-L liegt, wie dies in der Zeichnung angenommen wurde. Ist dies nicht der Fall, sondern schneidet die optische Achse von Z-L die Ebene $z = \zeta$ in der Mitte zwischen zwei benachbarten Brennlinien, so ist

$$\eta_j = (2\,j \pm 1)\,a\left(1 + \frac{n\,b - e}{n\,f}\right) = (2\,j \pm 1)\,a^*.$$

Hier gilt das obere Vorzeichen für $j < 0$, das untere für $j > 0$, während $j = 0$ nicht existiert. Wir können in diesem Falle auch schreiben:

$$\eta_j = \mp\,(2\,|j| - 1)\,a^*.$$

Die von einer einzigen Zylinderwelle im Punkte $P \equiv (y_P, z_P = 0)$ der Brennlinienebene $z = 0$ hervorgerufene Lichtbewegung ergibt sich aus der Formel

$$u_P^{(j)} = \int_{-\operatorname{arctg}\frac{A + \eta_j}{f^*}}^{+\operatorname{arctg}\frac{A - \eta_j}{f^*}} \psi_j(\vartheta)\, e^{-ik\,[f^*\cos\vartheta + (y_P - \eta_j)\sin\vartheta]}\,\mathrm{d}\vartheta$$

mit

$$A = n\frac{a^*\,f}{f_0} = n\frac{a\,f^*}{f_0} = n\frac{a^*\,f^*}{f_0^*}, \quad \text{wo } f_0^* = f_0\left(1 + \frac{n\,b - e}{n\,f}\right).$$

Die Integrationsgrenzen folgen sofort aus der Zeichnung. Sie sind von j abhängig. Der Belegungsfaktor $\psi_j(\vartheta)$ gibt die Intensitätsverteilung der j-ten Zylinderwelle auf der unendlich fernen Wellenfläche in Abhängigkeit von ϑ und kann für die einzelnen Zylinderwellen verschieden sein.

Da die einzelnen Zylinderwellen untereinander kohärent sind, so ergibt sich die resultierende Lichtbewegung u_P im Punkte P durch Summation der Werte $u_P^{(j)}$ für die verschiedenen j. Liegt der Rasterfilm zur Zylinderachse der Zylinderlinse Z-L symmetrisch und besitzt er eine ungerade Anzahl von Zylinderlinsen (Fall I), so ergibt sich

(Fall I)

$$u_P = \sum_{j=-N}^{+N} \int_{-\operatorname{arctg}\frac{A+\eta_j}{f^*}}^{+\operatorname{arctg}\frac{A-\eta_j}{f^*}} \psi_j(\vartheta)\, e^{-ik[f^*\cos\vartheta + (y_P-\eta_j)\sin\vartheta]}\, \mathrm{d}\vartheta \quad \text{mit } \eta_j = 2\,j\,a^*.$$

Haben wir es dagegen mit einer geraden Anzahl von interferierenden Zylinderwellen zu tun (Fall II), so ergibt sich — wieder bei symmetrischer Lage zur Zylinderachse von Z-L — für die resultierende Lichtbewegung u_P im Punkte P

(Fall II)

$$u_P = \left(\sum_{j=-N}^{-1} u_P^{(j)} + \sum_{j=+1}^{+N} u_P^{(j)}\right)_{\eta_j = \mp(2|j|-1)a^*} = \left(\sum_{j=-N}^{+(N-1)} u_P^{(j)}\right)_{\eta_j=(2j+1)a^*}.$$

Setzen wir jetzt voraus, daß $\psi_j(\vartheta)$ von ϑ unabhängig ist und nur von j abhängt, also bei den einzelnen Zylinderflächen des Rasters eventuell verschieden ist, so lassen sich die Integrale in Reihendarstellung auswerten. Als neue Integrationsvariable wählt man vorteilhaft $\operatorname{tg}\vartheta = w$, so daß $\cos\vartheta = (1+w^2)^{-\frac{1}{2}}$ und $\sin\vartheta = w\,(1+w^2)^{-\frac{1}{2}}$ wird. Man entwickelt die Exponentialfunktion in eine Reihe, weiter die in dieser Reihe auftretenden Polynompotenzen gleichfalls in Reihen und erhält nach weiteren Umformungen und Vereinfachungen für Fall I

$$u_P = \frac{2\,i\,n\,a^*}{f_0^*\sqrt{\lambda}} \sum_{j=-N}^{+N} \left\{ \sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau}}^{\infty} i^\nu \frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi+\tau}}{(\nu-\mu)!\,(\mu-\tau)!\,\tau!} \right.$$

$$\left. \binom{\frac{\nu}{2}+\chi}{\chi} \binom{2\chi+\mu}{2\sigma} \frac{k^\nu\, y_P^\tau}{2\sigma+1} \cdot \frac{n^{2\sigma}\, a^{*2\mu+2\chi-\tau}}{f_0^{*2\sigma}\, f^{*2\mu+2\chi-2\sigma-\tau}} (2j)^{2\mu+2\chi-2\sigma-\tau} \right\} \psi_j.$$

Ist $\psi_j = \psi_{-j}$, so können wir dafür schreiben:

$$u_P = \frac{2\,i\,n\,a^*}{f_0^*\sqrt{\lambda}}\left\{\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi}=0}^{\infty} i^\nu \frac{(-1)^{\nu+\chi}}{(\nu-2\mu)!\,(2\mu)!}\binom{\frac{\nu}{2}+\chi}{\chi}\right.$$

$$\frac{k^\nu\, y_P^{2\mu}}{2\chi+2\mu+1}\left(\frac{n\,a^*}{f_0^*}\right)^{2\mu+2\chi} f^{*\nu-2\mu}\,\psi_0$$

$$+2\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau}=0}^{\infty}\left[i^\nu \frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi}}{(\nu-\mu)!\,(\mu-2\tau)!\,(2\tau)!}\binom{\frac{\nu}{2}+\chi}{\chi}\binom{2\chi+\mu}{2\sigma}\right.$$

$$\frac{k^\nu\, y_P^{2\tau}}{2\sigma+1}\,\frac{n^{2\sigma}\,a^{*\,2\mu+2\chi-2\tau}}{f_0^{*\,2\sigma}\,f^{*\,2\mu+2\chi-2\sigma-\nu}}$$

$$\left.\left.\sum_{j=1}^{N}\psi_j\,(4\,j^2)^{\mu+\chi-\sigma-\tau}\right]\right\}.$$

Die hier auftretenden Summen brechen — wie die Formeln unmittelbar erkennen lassen — zum Teil schon bei endlichen Werten des Summationsbuchstabens ab, nämlich die Summen über μ, τ und σ.

Für die Intensität erhalten wir durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Wert aus der ersten (allgemeineren) Formel für Fall I

$$I_P = 4\,\frac{n^2\,a^{*2}}{f_0^{*2}\,\lambda}\left\{\left(\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau}=0}^{\infty}\left[\frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi+\tau}}{(2\,\nu+1-\mu)!\,(\mu-\tau)!\,\tau!}\right.\right.\right.$$

$$\binom{\nu+\chi+\frac{1}{2}}{\chi}\binom{2\chi+\mu}{2\sigma}\frac{k^{2\nu+1}\,y_P^{\tau}}{2\sigma+1}\,\frac{n^{2\sigma}\,a^{*\,2\mu+2\chi-\tau}}{f_0^{*\,2\sigma}\,f^{*\,2\mu+2\chi-2\sigma-2\nu-1}}$$

$$\left.\left.\left.\cdot\sum_{j=-N}^{+N}\psi_j\,(2\,j)^{2\mu+2\chi-2\sigma-\tau}\right]\right)^2$$

$$+\left(\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau}=0}^{\infty}\left[\frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi+\tau}}{(2\,\nu-\mu)!\,(\mu-\tau)!\,\tau!}\binom{\nu+\chi}{\chi}\binom{2\chi+\mu}{2\sigma}\right.\right.$$

$$\left.\left.\frac{k^{2\nu}\,y_P^{\tau}}{2\sigma+1}\,\frac{n^{2\sigma}\,a^{*\,2\mu+2\chi-\tau}}{f_0^{*\,2\sigma}\,f^{*\,2\mu+2\chi-2\sigma-2\nu}}\sum_{j=-N}^{+N}\psi_j\,(2\,j)^{2\mu+2\chi-2\sigma-\tau}\right]\right)^2\Bigg\}$$

und speziell für $\psi_j = \psi_{-j}$

$$I_P = 4\,\frac{n^2\,a^{*2}}{f_0^{*2}\,\lambda}\Bigg\{\Bigg(\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi\end{smallmatrix}\Big\}=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu+\chi}}{(2\nu+1-2\mu)!\,(2\mu)!}\binom{\nu+\chi+\frac{1}{2}}{\chi}$$

$$\frac{k^{2\nu+1}\,y_P^{2\mu}}{2\chi+2\mu+1}\left(\frac{n\,a^*}{f_0^*}\right)^{2\mu+2\chi} f^{*\,2\nu+1-2\mu}\,\psi_0$$

$$+2\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau\end{smallmatrix}\Big\}=0}^{\infty}\Bigg[\frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi}}{(2\nu+1-\mu)!\,(\mu-2\tau)!\,(2\tau)!}\binom{\nu+\chi+\frac{1}{2}}{\chi}\binom{2\chi+\mu}{2\sigma}$$

$$\frac{k^{2\nu+1}\,y_P^{2\tau}}{2\sigma+1}\,\frac{n^{2\sigma}\,a^{*\,2\mu+2\chi-2\tau}}{f_0^{*\,2\sigma}\,f^{*\,2\mu+2\chi-2\sigma-2\nu-1}}$$

$$\cdot\sum_{j=1}^{N}\psi_j\,(4j^2)^{\mu+\chi-\sigma-\tau}\Bigg]\Bigg)^2$$

$$+\Bigg(\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi\end{smallmatrix}\Big\}=0}^{\infty}\frac{(-1)^{\nu+\chi}}{(2\nu-2\mu)!\,(2\mu)!}\binom{\nu+\chi}{\chi}$$

$$\frac{k^{2\nu}\,y_P^{2\mu}}{2\chi+2\mu+1}\left(\frac{n\,a^*}{f_0^*}\right)^{2\mu+2\chi} f^{*\,2\nu-2\mu}\,\psi_0$$

$$+2\sum_{\substack{\nu,\mu\\ \chi,\sigma\\ \tau\end{smallmatrix}\Big\}=0}^{\infty}\Bigg[\frac{(-1)^{\nu+\mu+\chi}}{(2\nu-\mu)!\,(\mu-2\tau)!\,(2\tau)!}\binom{\nu+\chi}{\chi}\binom{2\chi+\mu}{2\sigma}$$

$$\frac{k^{2\nu}\,y_P^{2\tau}}{2\sigma+1}\,\frac{n^{2\sigma}\,a^{*\,2\mu+2\chi-2\tau}}{f_0^{*\,2\sigma}\,f^{*\,2\mu+2\chi-2\sigma-2\nu}}$$

$$\cdot\sum_{j=1}^{N}\psi_j\,(4j^2)^{\mu+\chi-\sigma-\tau}\Bigg]\Bigg)^2\Bigg\}.$$

Für Fall II ergeben sich die Formeln für u_P und I_P aus den entsprechenden nicht-spezialisierten Formeln des Falles I, indem man in diesen $2j$ durch $(2j+1)$ ersetzt und die Summation über j von $-N$ bis $+(N-1)$ erstreckt.

Für $e=0, b=0$ geht a^* in a, f^* in f und f_0^* in f_0 über. Die angegebenen Formeln scheinen komplizierter als sie sind. Zur zahlenmäßigen Auswertung wird man die Summen zweckmäßig aufteilen und für die so entstehenden Faktoren geeignete Tabellen aufstellen. Für die Berechnung von I_P im Falle I mit $\psi_j = \psi_{-j}$ berechnet man z. B.

$$\sum_{\chi=0}^{\infty}(-1)^{\chi}\binom{\nu+\chi+\frac{1}{2}}{\chi}\frac{1}{2\chi+2\mu+1}\left(\frac{n\,a^*}{f_0^*}\right)^{2\chi}=G_{\mu\nu},$$

$$\sum_{\chi=0}^{\infty}(-1)^{\chi}\binom{\nu+\chi}{\chi}\frac{1}{2\chi+2\mu+1}\left(\frac{n\,a^*}{f_0^*}\right)^{2\chi}=\overline{G}_{\mu\nu},$$

$$\sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{1}{(2\nu+1-2\mu)!\,(2\mu)!} \left(\frac{n a^* y_P}{f_0^* f^*}\right)^{2\mu} G_{\mu\nu} = H_{\nu(y_P)},$$

$$\sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{1}{(2\nu-2\mu)!\,(2\mu)!} \left(\frac{n a^* y_P}{f_0^* f^*}\right)^{2\mu} \overline{G}_{\mu\nu} = \overline{H}_{\nu(y_P)},$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu (k f^*)^{2\nu+1} H_{\nu(y_P)} = K_{(y_P)},$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu (k f^*)^{2\nu} \overline{H}_{\nu(y_P)} = \overline{K}_{(y_P)},$$

$$\sum_{\tau=0}^{\infty} \frac{1}{(\mu-2\tau)!\,(2\tau)!} \left(\frac{y_P}{2 j a^*}\right)^{2\tau} = B^{(\mathfrak{H})}_{\mu(y_P)},$$

$$\sum_{\sigma=0}^{\infty} \binom{2\chi+\mu}{2\sigma} \frac{1}{2\sigma+1} \left(\frac{n f^*}{2 j f_0^*}\right)^{2\sigma} = C^{(\mathfrak{H})}_{\chi\mu},$$

$$\sum_{\chi=0}^{\infty} (-1)^\chi \binom{\nu+\chi+\frac{1}{2}}{\chi} \left(\frac{2 j a^*}{f^*}\right)^{2\chi} C^{(\mathfrak{H})}_{\chi\mu} = D^{(\mathfrak{H})}_{\mu\nu},$$

$$\sum_{\chi=0}^{\infty} (-1)^\chi \binom{\nu+\chi}{\chi} \left(\frac{2 j a^*}{f^*}\right)^{2\chi} C^{(\mathfrak{H})}_{\chi\mu} = \overline{D}^{(\mathfrak{H})}_{\mu\nu},$$

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu}{(2\nu+1-\mu)!} \left(\frac{2 j a^*}{f^*}\right)^{2\mu} D^{(\mathfrak{H})}_{\mu\nu} B^{(\mathfrak{H})}_{\mu(y_P)} = E^{(\mathfrak{H})}_{\nu(y_P)},$$

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu}{(2\nu-\mu)!} \left(\frac{2 j a^*}{f^*}\right)^{2\mu} \overline{D}^{(\mathfrak{H})}_{\mu\nu} B^{(\mathfrak{H})}_{\mu(y_P)} = \overline{E}^{(\mathfrak{H})}_{\nu(y_P)},$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu (k f^*)^{2\nu+1} E^{(\mathfrak{H})}_{\nu(y_P)} = F^{(\mathfrak{H})}_{(y_P)},$$

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu (k f^*)^{2\nu} \overline{E}^{(\mathfrak{H})}_{\nu(y_P)} = \overline{F}^{(\mathfrak{H})}_{(y_P)},$$

$$\sum_{j=1}^{N} \psi_j F^{(\mathfrak{H})}_{(y_P)} = M_{(y_P)},$$

$$\sum_{j=1}^{N} \psi_j \overline{F}^{(\mathfrak{H})}_{(y_P)} = \overline{M}_{(y_P)},$$

$$I_P = 4 \frac{n^2 a^{*2}}{f_0^{*2} \lambda} \{(\psi_0 K_{(y_P)} + 2 M_{(y_P)})^2 + (\psi_0 \overline{K}_{(y_P)} + 2 \overline{M}_{(y_P)})^2\}.$$

Berlin, Lehrstuhl für theoretische Optik an der Technischen Hochschule Berlin, im März 1934.

Bemerkungen zur Theorie der Metalle.

Antwort auf die Kritik von E. Kretschmann[1]).

Von **R. Peierls** in Manchester.

(Eingegangen am 2. März 1934.)

Ein von Kretschmann angegebenes Kriterium für die Anwendbarkeit der Theorie wird im wesentlichen bestätigt, obwohl die Formel für die Grenze der Anwendbarkeit zu modifizieren ist. Die wesentlichen Ergebnisse der Theorie über die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit werden jedoch hiervon nicht betroffen. Ein zweiter Einwand gegen die übliche Theorie wird widerlegt.

In der zitierten Arbeit erhebt Kretschmann zwei Einwände gegen die Blochsche — und gegen jede andere bisher veröffentlichte — Theorie der metallischen Leitfähigkeit, auf die hier getrennt eingegangen werden soll.

1. Der erste Einwand betrifft folgendes: Um die Verteilung der Elektronen in einem äußeren elektrischen Feld zu bestimmen, verfolgt man in der üblichen Behandlung die zeitliche Änderung einer beliebigen Verteilung der Elektronen mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung während einer geeignet gewählten Zeit t. Dann bestimmt man die Verteilung aus der Bedingung (Stationaritätsbedingung), daß die Verteilung zur Zeit t mit der zur Zeit 0 übereinstimmen soll. Dabei ist das Resultat im allgemeinen unabhängig von der speziellen Wahl von t, sofern t nur in gewissen Grenzen liegt. Einerseits soll die Zeit t nämlich nicht zu lang sein, damit die Störungsrechnung noch anwendbar ist. Wie Kretschmann bemerkt, besagt dies, daß t kleiner ist als die mittlere Verweilzeit τ der Elektronen in einem Bewegungszustand. Andererseits wird vorausgesetzt, daß t nicht zu kurz ist, denn in kurzen Zeiten kann man natürlich keine Stationarität der Verteilung verlangen, sondern wird immer Schwankungen beobachten. Die hier skizzierte Methode ist also nicht mehr anwendbar, wenn die beiden Forderungen für t nicht mehr gleichzeitig erfüllbar sind.

Die Lage der unteren Grenze bestimmt Kretschmann nun, wie wir sehen werden, nicht korrekt, und zwar zu ungünstig für die Theorie. Es bleibt zwar richtig, daß die Anwendung der Theorie in gewissen Fällen (hohe Temperaturen, großer Restwiderstand bei tiefen Temperaturen) eine Extrapolation der Theorie über ihren eigentlichen Gültigkeitsbereich hinaus darstellt, doch entfernt man sich von diesem Bereich nie so weit wie Kretschmann behauptet. Nach Kretschmann soll nämlich die untere Grenze für t gegeben sein durch

$$\frac{h}{k\Theta}, \tag{1}$$

[1]) E. Kretschmann, ZS. f. Phys. **87**, 518, 1934.

während sich zeigen wird, daß sie nur

$$\frac{h}{4kT} \tag{2}$$

beträgt, was in dem Temperaturgebiet, in dem Kretschmann seine Vergleiche durchgeführt hat, kleiner als (1) ist.

Formal kommt nämlich diese untere Grenze dadurch herein, daß man so rechnet, als ob nur solche Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Gitterschwingungen stattfinden können, bei denen der Energieunterschied ΔE zwischen der ungestörten Energie von Anfangs- und Endzustand exakt verschwindet. Dieser Unterschied ist z. B. für einen Prozeß, bei dem ein Elektron von einem Zustand mit dem Wellenvektor $\mathfrak{k}$ in einen solchen mit dem Wellenvektor $\mathfrak{k}'$ übergeht und dabei ein elastisches Quant von der Frequenz ν verbraucht wird:

$$\Delta E = E(\mathfrak{k}') - E(\mathfrak{k}) - h\nu. \tag{3}$$

(Für Prozesse, die mit Erzeugung eines Quants verbunden sind, gelten genau analoge Formeln.) In Wirklichkeit ergibt die Störungsrechnung [vgl. etwa Formel (9) bei Kretschmann], daß solche Prozesse vor sich gehen können, wenn nur

$$\Delta E \lesssim \frac{\pi h}{2t}. \tag{4}$$

Nun ist im vorliegenden Fall ν eine Funktion von $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$, da die Änderung des Wellenvektors des Elektrons gleich dem Wellenvektor des elastischen Quants sein muß. Der Fehler, den man macht, besteht also darin, daß das Elektron in Wirklichkeit, z. B. bei festem $\mathfrak{k}$ und fester Richtung von $\mathfrak{k}'$ nicht genau in den Zustand übergehen wird, der $\Delta E = 0$ entspricht, sondern in einen Zustand mit etwas größerem oder etwas kleinerem Betrag von $\mathfrak{k}'$. Man hat aber, wie Kretschmann betont, bei der Summation über alle möglichen Übergangsprozesse sowohl für die Matrixelemente wie für die Verteilungsfunktion an Stelle ihrer Werte für den jeweiligen Endzustand ihre Werte für den „korrekten" Endzustand eingesetzt, der $\Delta E = 0$ liefern würde.

Hierbei sind die Matrixelemente langsam veränderlich in dem Sinne, daß sie sich nur merklich ändern, wenn $\mathfrak{k}'$ um einen Betrag von seiner eigenen Größenordnung variiert. Dabei wird aber ΔE von der Größenordnung des Fermischen E_0, was in allen praktisch vorkommenden Fällen größer ist als die nach der Resonanzbedingung (4) zulässigen Werte von ΔE.

Rascher variabel ist dagegen die Fermische Funktion für die Verteilung der Elektronen. Sie fällt bereits in einem Energiebereich der Größen-

ordnung kT von 1 auf 0 ab. Sie darf daher nur dann als langsam veränderlich betrachtet werden, wenn man sicher ist, daß $\Delta E < kT$. Dies führt, in Verbindung mit (4) zu der Ungleichung

$$\frac{\pi}{2}\frac{\hbar}{t} < kT,$$

aus der sich (2) als untere Grenze für t ergibt.

Kretschmanns hiervon abweichendes Resultat beruhte wohl darauf, daß sich (3) bei einer Änderung *von* ν *allein*, aber *festem* $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ nur um $k\Theta$ ändert, wenn man ν alle möglichen Frequenzen durchlaufen läßt (wobei natürlich die Matrixelemente stark variieren). Dabei ist aber außer acht gelassen, daß man wegen der räumlichen Interferenzbedingung („Impulssatz") ν und $\mathfrak{k}'$ *nicht unabhängig* variieren kann.

Die korrekte Bedingung für die Anwendbarkeit der üblichen Berechnungsmethoden in der Leitfähigkeitstheorie ist daher

$$\frac{\hbar}{\tau} < 4kT \tag{5}$$

(τ = Verweilzeit). Diese Bedingung ist charakteristisch für die Behandlung einer Reihe analoger Probleme[1]).

Betrachtet man nun die Gültigkeit von (5) für die wirklichen Metalle, zunächst für $T > \Theta$, so findet man, daß die Ungleichung im allgemeinen nicht im Sinne „klein gegen" erfüllt ist, sondern daß die Größen auf beiden Seiten von derselben Größenordnung sind[2]).

Für die Berechnung der genaueren Zahlwerte von τ muß man etwas über die Anzahl der freien Elektronen pro Atom, sowie über ihre scheinbare Masse wissen. Bei den Metallen, bei denen man vernünftigerweise die Anzahl der Leitungselektronen gleich der chemischen Valenz und die Masse gleich der von freien Elektronen setzen kann, erhält man die folgenden Werte von $\dfrac{\hbar}{4kT\tau}$ bei Zimmertemperatur[3]):

Ag	Au	Cs	Cu	K	Li	Mg	Na	Rb
0,8	1,2	1,5	1,0	0,8	2,7	1,5	1,1	1,2

[1]) Vgl. z. B. R. Peierls, ZS. f. Phys. **80**, 770, 1933. — [2]) H. Bethe hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß dies kein Zufall ist, sondern aus Dimensionsgründen allgemein zutrifft. — [3]) Die Werte unterscheiden sich von den bei Kretschmann angegebenen weniger als man nach (1) und (2) erwarten sollte, da die Werte von $1/\tau$ bei Kretschmann durch Rechenfehler zu klein angegeben sind.

Für andere Metalle erhält man größere Werte, wenn man dieselben Voraussetzungen über Anzahl und scheinbare Masse der Elektronen macht (so z. B. für die von Kretschmann zitierten Pt und Pb: 15 bzw. 20), doch sind eben für diese Metalle die Voraussetzungen unzulässig. Das Verhältnis von Anzahl zu scheinbarer Masse läßt sich nämlich mit Hilfe der gemessenen optischen Konstanten abschätzen[1]) und ergibt sich gerade für diese Metalle beträchtlich kleiner.

Mit abnehmender Temperatur wird (5) immer besser erfüllt, weil die Leitfähigkeit, und damit auch τ, viel rascher als mit $1/T$ zunimmt. Erst wenn der Widerstand wieder temperaturunabhängig geworden ist, wird (5) wieder ungültig. Praktisch kann dies allerdings wohl nur für sehr unreine Metalle oder für Legierungen eine Rolle spielen, bei denen der temperaturunabhängige Teil des Widerstandes sehr groß ist. Für nicht zu unreine Metalle und tiefe Temperaturen ist die Gültigkeit der Theorie daher sichergestellt. Für hohe Temperaturen ist es dagegen richtig, daß noch gewisse Korrekturterme hinzutreten müßten. Diese zu berechnen, ist eine sehr komplizierte Aufgabe, die bisher ungelöst ist. Man müßte die Störungsrechnung durch eine strenge Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Eigenfunktionen ersetzen, die man auch für Zeiten anwenden kann, die groß gegen die Verweilzeit sind. Dabei läßt sich jedenfalls sehen, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen nicht ändern wird, da jede einzelne der sukzessiven Näherungen der Störungsrechnung dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt. [Dies hängt damit zusammen, daß die rechte und linke Seite von (5) in derselben Weise von T abhängen.]

Im übrigen ist die Lösung des erwähnten mathematischen Problems bisher nicht bekannt und wohl auch nicht sehr wichtig, da die Korrektur, die davon herrührt, vermutlich von untergeordneter Bedeutung ist gegenüber den anderen Vernachlässigungen (Wechselwirkung der Leitungselektronen), die zu machen man noch immer gezwungen ist[2]).

2. Der zweite Einwand von Kretschmann betrifft die Frage, wie sich die Elektronenverteilung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ändert. Kretschmann glaubt beweisen zu können, daß die Beschleunigung

---

[1]) Hierüber vgl. N. F. Mott u. C. Zener, Proc. Roy. Soc. London (A), im Erscheinen. — [2]) Die Korrekturterme würden allerdings einen merklichen Einfluß auf die absolute Größe der Leitfähigkeit, verglichen etwa mit ihrer Größe bei tiefen Temperaturen, haben; aber alle bisher angegebenen Formeln für diese Größe dürfen auch schon aus anderen Gründen nur als Abschätzungen betrachtet werden. (Vgl. z. B. H. Bethe in Geiger-Scheels Handb. d. Phys. 2. Aufl., **24**/2, 517.

jedes Elektrons im Mittel immer gleich der Beschleunigung freier Elektronen im gleichen Feld, d. h. gleich $e\,\mathfrak{E}/m$ sein muß. Diese Überlegung beruht jedoch auf einem Trugschluß. Kretschmann geht aus von der zweifellos richtigen Gleichung

$$m\,\dot{\mathfrak{v}} = e\,\mathfrak{E} - \int \psi^* \psi \,\mathrm{grad}\, V \,\mathrm{d}\tau \tag{6}$$

(V = Gitterpotential). Hier schließt er nun, daß das letzte Glied verschwinden muß. Wenn man nämlich ψ nach Eigenfunktionen zerlegt,

$$\psi = \sum c_\mathfrak{k}\, \psi_\mathfrak{k},$$

so wird das letzte Glied in (6)

$$-\sum A_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}\, c_\mathfrak{k}^* c_{\mathfrak{k}'} \tag{7}$$

mit

$$A_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \int \psi_\mathfrak{k}^* \,\mathrm{grad}\, V\, \psi_{\mathfrak{k}'}\,\mathrm{d}\tau.$$

Hier verschwindet das Diagonalelement $A_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}}$. Außerdem sind wegen der Gittersymmetrie nur diejenigen Koeffizienten $A_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ von Null verschieden, bei denen sich $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ um einen Vektor im reziproken Gitter unterscheiden. Die beteiligten Eigenfunktionen gehören also immer zu verschiedenen „Bändern" (mit anderen Worten, sie sind verschiedenen Zuständen des Einzelatoms zugeordnet, wenn man sich die Zustände adiabatisch in solche mit sehr starker Bindung übergeführt denkt). Man interessiert sich nun aber nur für solche Anfangszustände, in denen alle Elektronen, die man betrachtet, im gleichen Band sitzen. In diesem Falle sollte also (7) wirklich verschwinden.

Der Trugschluß liegt darin, daß man nur für einen *bestimmten Zeitpunkt* eine willkürliche Annahme über die Wellenfunktion machen kann. Man darf also etwa sagen: Zur Zeit 0 sei ψ nur aus Zuständen eines Bandes aufgebaut, dann schalte man das Feld ein. Dann ist es in der Tat richtig, daß *in diesem Augenblick* wirklich (7) verschwindet, und daher die Beschleunigung der Elektronen gleich der freier Elektronen ist. Dann bewirkt das elektrische Feld aber notwendig eine Änderung der Wellenfunktion. Man kann natürlich auch später ψ noch nach den stationären Zuständen *ohne äußeres Feld* entwickeln, dann sind aber notwendigerweise die Koeffizienten der Eigenfunktionen anderer Bänder nicht mehr Null. Wartet man also eine Zeit von der Größenordnung atomarer Perioden (so lange brauchen nämlich die Koeffizienten, um anzuwachsen, wie man aus der Störungsrechnung leicht erkennt), so wird die Beschleunigung einen anderen Wert bekommen als für freie Elektronen, für die die betreffenden Koeffizienten für alle Zeiten verschwinden. Für die Frage der Leitfähigkeit kommt es aber auf den Mittelwert der Beschleunigung über solche Zeiten an, nicht

auf den Momentanwert der Beschleunigung bei einem (fiktiven) plötzlichen Einschalten des Feldes.

Wollte man die Beschleunigung nach der Methode von Kretschmann berechnen, so müßte man Eigenfunktionen verwenden, in denen die Wirkung des Feldes schon berücksichtigt ist. Denkt man etwa an den Grenzfall starker Bindung, so soll man nicht von der Eigenfunktion des freien Atoms, sondern von der eines Atoms im elektrischen Feld (Starkeffekt) ausgehen. Man würde dann natürlich wieder auf die Blochsche Formel kommen.

Man kann sich die Verhältnisse an dem Fall eines Wasserstoffatoms veranschaulichen, für das aus dem Kretschmannschen Argument gleichfalls folgen würde, daß ein Elektron im Grundzustand bei Anlegen eines äußeren Feldes eine gleichmäßige Beschleunigung erfahren würde. In Wirklichkeit ist dies für den Moment des Einschaltens auch richtig, aber später muß sich die Beschleunigung wieder umkehren, da wir wissen, daß das Elektron das Atom nicht verlassen kann, und daher der Mittelwert seiner Geschwindigkeit über eine Zeit von atomarer Größenordnung Null bleiben muß. (Man sieht hier besonders klar den Zusammenhang der z. B. für den anomalen Halleffekt wichtigen „Rückwärtsbeschleunigung" mit den Kräften, die die Elektronen an die Atome binden wollen.)

Bei dem Beweis von Bloch braucht man die Störung der Wellenfunktion durch das äußere Feld nicht zu berücksichtigen, da dort ψ nur in einem mit der Feldstärke multiplizierten Term auftritt. Die Störung der Wellenfunktion gibt also schon zu Termen höherer Ordnung Anlaß.

Die Berechnungsmethode von Bloch, von der es sich „nur mit großer Mühe, die nicht lohnend erscheint, mit Sicherheit feststellen läßt, wo der entscheidende Fehler steckt", ist also einfacher zu handhaben als die Berechnung mit Hilfe von (6). Vielleicht findet es Herr Kretschmann aber der Mühe wert, einen der anderen in der Literatur befindlichen Beweise[1]) für die Blochsche Formel zu verifizieren bzw. zu widerlegen.

Manchester, Physikal. Laboratorium d. Universität, 27. Februar 1934.

[1]) H. Bethe, l. c.; R. Peierls, Ergebnisse der exakten Naturw. **11**, 301, 1932; H. Jones u. C. Zener, Proc. Roy. Soc. A. **144**, 101, 1934.

Über die Resonanzbedingung und über die Beschleunigung der Elektronen in der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung.

Entgegnung an R. Peierls[1]).

Von **Erich Kretschmann** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 7. April 1934.)

Der Haupteinwand (Nichterfüllung der Resonanzbedingung) gegen die Blochsche Theorie der Elektrizitätsleitung wird aufrechterhalten und zahlenmäßig sogar verschärft (Teil 1). Der scheinbare Widerspruch zwischen der aus dem Impulssatz folgenden Schwerpunktsbeschleunigung eines Elektrons und der von Bloch gefundenen Gruppenbeschleunigung wird, grundsätzlich zugunsten des Blochschen Ergebnisses, aufgeklärt und auf eine durch Aufspaltung der Gruppe hervorgerufene Rückstoßwirkung zurückgeführt.

1. Die Resonanzbedingung. Die hier kurz als Resonanzbedingung bezeichneten Voraussetzungen der Blochschen Theorie lauten, wie in meiner Kritik[2]) dieser Theorie dargelegt, ausführlich

$$\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)} \ll \overline{\left(\frac{1}{t}\right)} \ll \overline{|\nu_1 - \nu_2 \pm \nu|} \ll \bar{\nu}, \tag{1}$$

wobei

$$\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)} = 2^{4/3} \cdot \gamma^{5/3} \cdot \frac{e^2 n \varrho}{m} \tag{2}$$

($\gamma \sim$ Zahl der Leitungselektronen pro Atom, $n \sim$ Zahl der Atome im cm^3, e, m Ladung und Masse des Elektrons, ϱ spezifischer Widerstand) die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde eines Elektrons aus einem Quantenzustand in einen anderen, ν_1, ν_2 die Schwingungszahlen der zu den beiden Zuständen gehörenden Materiewellen und ϑ die Schwingungszahl des beim Übergang mitwirkenden Debye-Oszillators sind. Von links nach rechts gelesen drücken die drei Ungleichungen (1) der Reihe nach die Bedingungen aus, daß

1. die bei Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit benutzte Störungsrechnung während der Zeit t annähernd gilt,

2. die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde unabhängig von der unbestimmten Zeit t ist und

---

[1]) R. Peierls, Bemerkungen zur Theorie der Metalle. ZS. f. Phys. **88**, 786, 1934. Herr Peierls war so gütig, mir einen Durchschlag dieser Arbeit zuzusenden. — [2]) E. Kretschmann, ZS. f. Phys. **87**, 518–534, 1934; vgl. S. 524 u. 525, Gleichung (13) bis (17) und S. 527, 528, Gleichung (24) und (25).

3. daß die Fermische Energieverteilung der Elektronen mit der Maxwell-Planckschen Energieverteilung der Oszillatoren bei ihrer Wechselwirkung im Gleichgewicht ist[1]).

Die in meiner Kritik beanstandete Ungleichung

$$\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)} \leqslant \nu_D = \frac{k\Theta}{h} \tag{3}$$

ist somit nur ein sehr abgeschwächter Ausdruck des tatsächlich von der Theorie Geforderten. Wie weit selbst diese Ungleichung von ihrer Erfüllung entfernt ist, zeigt unten Tabelle 1[2]).

Die räumliche Interferenzbedingung, welche die Wellenvektoren der Oszillatoren und Materiewellen verknüpft, ist trotz der entgegengesetzten Vermutung von R. Peierls bei der zu (1) führenden Rechnung selbstverständlich berücksichtigt[3]) und ν keineswegs unabhängig von ν_1 und ν_2 variiert. Das geht aus den von mir zugrunde gelegten Rechnungen Brillouins[4]) und aus den Formeln in meiner Kritik deutlich hervor.

Wenn nun R. Peierls in seiner Antwort die letzte Ungleichung in (1) verwirft, so läßt er damit nach dem Gesagten das von der Theorie geforderte statistische Energiegleichgewicht zwischen Oszillatoren und Materiewellen außer acht. Trotz der dadurch vorgenommenen Standpunktsverlegung will ich auf Peierls Ausführungen kurz eingehen.

Zunächst ist zu sagen: Wird die Fermische Energieverteilung der Elektronen durch die Wirkung der Oszillatoren merklich gestört, wie bei Nichterfüllung der letzten Bedingung (1) zu erwarten, so muß man entweder das Fermische Verteilungsgesetz aufgeben, was auf fast allen Anwendungsgebieten der Theorie zu neuen, schwer übersehbaren Folgerungen führen würde, oder man muß, mit weit größerer Wahrscheinlichkeit, annehmen, daß dieses Gesetz trotz der Gegenwirkung der Oszillatoren durch die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen aufrechterhalten wird. Damit treten aber mit Notwendigkeit neue Übergänge der Elektronen

---

[1]) Verfasser, a. a. O., S. 525, Anmerkung 1. — [2]) Die hier stehenden Zahlen sind im Verhältnis 4,77 größer, als aus den früher von mir a. a. O., S. 521, Tabelle 1, vorletzte Spalte, mitgeteilten folgen würde. Bei Berechnung der letztgenannten ist der erwähnte Faktor vergessen. Die Berichtigung des Irrtums verdanke ich Herrn Peierls. — [3]) So ist z. B. der Faktor $2^4/_3$, der den Ausdruck (2) für $\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)}$ von dem als vorläufige Schätzung in meiner Kritik a. a. O., S. 520, Gleichung (5) angegebenen unterscheidet (für $\gamma = 1$), im wesentlichen auf eben diese Bedingung zurückzuführen. Sie beschränkt nämlich den Streuwinkel bei den „Stößen" der Elektronen. — [4]) V. L. Brillouin, Die Quantenstatistik, Berlin 1931, S. 341ff.

und eine weitere Verkleinerung von τ auf, von denen man bisher, wenigstens formal, zugunsten der Theorie absehen konnte, und zu deren Berechnung diese auch keine Handhabe bietet.

Die Voraussage von R. Peierls, daß wenigstens bei hohen Temperaturen trotz aller notwendigen Korrekturen schließlich wieder die, annähernd richtige, Proportionalität von ϱ mit T herauskommen würde, erscheint hiernach als gänzlich unbewiesen. Alle bisher angegebenen Formeln für das Verhältnis der Leitfähigkeit bei hohen zu der bei tiefen Temperaturen dürfen sowieso nach R. Peierls „nur als Abschätzungen betrachtet werden“[1]). Man vergleiche damit aber die glänzenden Bestätigungen nach der Theorie berechneter $\varrho\,(T)$-Kurven durch die Messungen[2]).

Mit den Zahlen, die R. Peierls für $\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)}\Big/\frac{4kT}{h}$ angibt, bin ich ebenfalls nicht einverstanden[3]). Ich habe darum die drei von mir nach (2) mit $\gamma = 1$, $T = 273^0$ errechneten Zahlen in der zweiten Zeile der Tabelle 1 beigefügt. Kleiner als bei Gold, wo der an einer Probe von höchster Reinheit gefundene Wert $\varrho = 1{,}62 \cdot 10^{-18}$ sec benutzt ist, wird die Zahl bei keinem anderen Stoff. Von einer Erfüllung der von Peierls aufgestellten Bedingung $\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)} \ll \frac{4kT}{h}$ kann also auch keine Rede sein.

Tabelle 1.

	Au	Pt	Pb
$\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)}_{273} \cdot \frac{h}{k\Theta}$	16	95	250
$\overline{\left(\frac{1}{\tau}\right)} \cdot \frac{h}{4kT}$	2,6	20	20

Die Zahlen sind durchweg mit dem Wert $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g der Masse freier Elektronen berechnet. Die nach der Theorie mögliche scheinbare Erhöhung von m bei nicht ganz freien Elektronen, die ich, wie im folgenden ausgeführt, nicht mehr für grundsätzlich ausgeschlossen halte, müßte, um durch entsprechende Verkleinerung von $\overline{(1/\tau)}$ die Resonanzbedingung

[1]) Siehe R. Peierls, a. a. O., Fußnote 2 zu S. 789. — [2]) Siehe z. B. H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 532; E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **16**, 530, 1933; Leipziger Vorträge 1930, S. 46. — [3]) Auch nicht mit den verbesserten Zahlen (Au: 1,2, Ag: 0,8 usw.), die mir Herr Peierls freundlicherweise brieflich mitteilte. Anscheinend ist der Faktor $2^4/_3$ im Ausdruck (2) fortgelassen und andere ϱ-Werte benutzt. Mein Wert für ϱ_{Au} stammt von W. Meissner.

zu erfüllen, so unerwartete[1]) Maße annehmen, daß ihre Folgen, z. B. bezüglich der spezifischen Wärme und der optischen Eigenschaften des Elektronengases, sowie bezüglich der Bindungskräfte der Valenzelektronen von vornherein unannehmbar scheinen. Indessen kann volle Gewißheit hierüber erst eine eingehende Untersuchung geben.

2. Gruppenbeschleunigung und Schwerpunktsbeschleunigung. In der Frage nach der Beschleunigung eines aus Materiewellen der Elektronen gebildeten Pakets wird das Blochsche Ergebnis, das ich für unrichtig erklärt habe[2]), durch die sorgfältig durchgeführte Rechnung von H. Bethe[3]) bestätigt, die mir leider erst vor kurzem zugänglich geworden ist. Bethe findet:

$$\left.\begin{aligned} \dot{c}_\mathfrak{k} &= -\frac{eF}{\hbar}\left(\frac{\partial c_\mathfrak{k}}{\partial \mathfrak{k}_x} + c_\mathfrak{k}\int \tilde{u}_\mathfrak{k}\frac{\partial u_\mathfrak{k}}{\partial \mathfrak{k}_x}\,\mathrm{d}\tau\right) \\ \left(\mathfrak{k}_x = \frac{2\pi k}{Ga},\quad \mathfrak{k}_y = \frac{2\pi l}{Gb},\quad \mathfrak{k}_z = \frac{2\pi m}{Gc},\quad \hbar = \frac{h}{2\pi}\right) \end{aligned}\right| \tag{4}$$

noch im Widerspruch zu Blochs Rechnung[4]); aber dann hieraus folgend:

$$\frac{\partial |c_\mathfrak{k}|^2}{\partial t} = -\frac{eF}{\hbar}\frac{\partial |c_\mathfrak{k}|^2}{\partial \mathfrak{k}_x} \tag{5}$$

übereinstimmend mit Blochs Endergebnis.

Dem steht gegenüber als Folgerung des Impulssatzes:

$$\dot{\mathfrak{v}}_x = \frac{eF}{m}, \tag{6}$$

während die Beschleunigung nach (5) wie dargelegt[5]) für nicht völlig freie Elektronen eine andere ist.

R. Peierls wendet gegen die Benutzung von (6) in meiner Kritik ein, daß diese Gleichung nur die Anfangsbeschleunigung bei plötzlichem Einschalten des Feldes darstelle, während sich ihr Mittelwert, auf den es ankomme, erst nach etwa einer „atomaren Periode" durch Änderung der Wellenfunktion infolge von Übergängen zu anderen Bändern einstelle, wie ja auch das im Wasserstoffatom gebundene Elektron beim Einschalten

[1]) Siehe z. B. H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 409, 410, sowie 583, 584, wo auf eine verhältnismäßig ganz unbeträchtliche Änderung von m bei den Leitungselektronen, besonders von Au, Ag und Cu, abgeleitet wird. — [2]) Verfasser, a. a. O., S. 532, 533. — [3]) H. Bethe, Handb. d. Physik XXIV/2, S. 506, 1933. Überzeugend war für mich die Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis dieser Rechnung und dem der äußerst einfachen, aber für sich wohl nicht zwingenden Überlegung von R. Peierls in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 301, Gleichung (52), 1932. — [4]) Aus den von F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 576, 1928 in Gleichung (46) und (47) für $c_\mathfrak{k}$ und $\dot{c}_\mathfrak{k}$ angegebenen Ausdrücken folgt $c_\mathfrak{k} = -\frac{eF}{\hbar}\cdot\frac{\partial c_\mathfrak{k}}{\partial \mathfrak{k}_x}$ statt (4). — [5]) Verfasser, a. a. O., S. 532, 533.

eines Feldes zunächst die Beschleunigung (6) habe, im Zeitmittel aber infolge der bindenden Kräfte die Beschleunigung Null.

Dieser Einwand nun trifft, sofern er richtig ist, zunächst F. Bloch und H. Bethe. Denn beide Autoren leiten Gleichung (5) für denselben Zeitpunkt als gültig ab, in dem das Wellenpaket nur eng benachbarte Eigenfunktionen eines Bandes enthalten soll. Dabei ist offenbar vorausgesetzt, daß man die Gesamtheit der besetzten Eigenfunktionen in jedem Augenblick in ebensoviel derartige Pakete aufteilen kann, wie Elektronen vorhanden sind. Ich habe diese Voraussetzung dem Plane meiner Kritik gemäß einfach übernommen.

Es ist also, wenn man (5) sowohl wie (6) anerkennt, zu erklären, wie beide Gleichungen im selben Augenblick erfüllt sein können.

Die einzige Möglichkeit hierfür liegt darin, daß (5) die Beschleunigung der Gruppe oder besser Hauptgruppe und (6) die des Schwerpunkts des ganzen Pakets darstellt. Dieser im allgemeinen nur begriffliche Unterschied kann hier zu einem tatsächlichen werden, indem durch Übergänge zu anderen Bändern von Anfang an der Hauptgruppe ein merklicher Teil des von dem Felde gelieferten Impulses entzogen und so — wie bei einem Raketenflugzeug — ihre Beschleunigung geändert wird. Andere Übergänge haben, wie sogleich die Rechnung zeigt, im Anfangsaugenblick wegen des Verschwindens aller c_k außerhalb des Pakets keine Wirkung. Außerdem muß nach (4) die ganze Umgebung der Hauptgruppe, soweit die Bethesche Rechnung gilt[1]), übersprungen werden, was bei einem konstanten Felde zunächst recht sonderbar erscheinen mag.

Rechnerisch ergibt sich folgendes.

Es sei

$$\psi = \sum_t c_t \cdot \psi_t \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_t t} \tag{7}$$

die Wellenfunktion des Pakets mit den Eigenfunktionen

$$\psi_t = u_t \cdot e^{i(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})} \Big((\mathfrak{k}, \mathfrak{r}) = \frac{2\pi}{G} \Big(\frac{k}{a} x + \frac{l}{b} y + \frac{m}{c} z \Big) = \mathfrak{k}_x \cdot x + \mathfrak{k}_y \cdot y + \mathfrak{k}_z \cdot z \Big). \tag{8}$$

Dann ist sein x-Impuls:

$$\mathfrak{P}_x = \frac{\hbar}{2i} \sum_{t,t'} \left\{ \begin{array}{l} \bar{c}_t c_{t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_t - E_{t'})t} \\ \cdot \int \bar{\psi}_t \dfrac{\partial \psi_{t'}}{\partial x} \mathrm{d}\tau - c_t \bar{c}_{t'} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t'} - E_t)t} \cdot \int \psi_t \dfrac{\partial \bar{\psi}_{t'}}{\partial x} \mathrm{d}\tau \Big\} \cdot \end{array} \right| \tag{9}$$

[1]) Daß es eine Grenze der Gültigkeit im k-Raume gibt, ist zwar von H. Bethe, a. a. O. nicht gesagt, ist aber wohl aus der in Gleichung (33, 11) rechts vorgenommenen Umformung zu entnehmen. Anderenfalls wäre die ganze Rechnung durch den Impulssatz widerlegt.

In der Doppelsumme sind nur die Glieder von Null verschieden, in denen $\mathfrak{k}' = \mathfrak{k}$ oder[1])

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} + \mathfrak{g} \text{ mit } \mathfrak{g}_x = n_1 \frac{2\pi}{a}, \quad \mathfrak{g}_y = n_2 \frac{2\pi}{a}, \quad \mathfrak{g}_z = n_3 \frac{2\pi}{a}, \\ n_1, n_2, n_3 = \pm 1, 2, 3 \cdots \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

ist. Die Gesamtkraft in der x-Richtung ist:

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{P}_x}{\mathrm{d}\,t} = eF + K, \quad (11)$$

wenn K den vom Gitter herrührenden Teil bezeichnet. Man kann die Teile leicht sondern; denn im Ausdruck für die Ableitung von $\mathfrak{P}_x$ rühren von eF gerade die Glieder her, die ein $\dot{c}_\mathfrak{k}$ als Faktor enthalten, weil diese zugleich mit eF verschwinden. Die übrigen bilden die Gitterkraft.

Weiter ist der Teil von eF, der zur Beschleunigung der Hauptgruppe dient, durch die Glieder gegeben, in denen $\mathfrak{k} = \mathfrak{k}'$ ist und dem Bereich der Hauptgruppe angehört. Der Rest bewirkt als „verlorene Kraft" lediglich die durch das Anwachsen der $c_\mathfrak{k}$ außerhalb der Hauptgruppe erfolgende Impulsabgabe. Zur Zeit $t = 0$, wenn alle $c_\mathfrak{k}$ außerhalb der Hauptgruppe gleich Null sind, ist die verlorene Kraft also nach (9) gleich[2]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \sum_\mathfrak{g} \sum_\mathfrak{k}{}^0 \Big\{ \bar{c}_\mathfrak{k} \dot{c}_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}}\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_\mathfrak{k} - E_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}})\,t} \\ \cdot \int \psi_\mathfrak{k} \frac{\partial \psi_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}}}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau - c_\mathfrak{k} \cdot \dot{\bar{c}}_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}}\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}} - E_\mathfrak{k})\,t} \cdot \int \psi_\mathfrak{k} \frac{\partial \psi_{\mathfrak{k}+\mathfrak{g}}}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau \Big\}, \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

wo Σ^0 nur über das ursprünglich besetzte Gebiet zu erstrecken ist. Der Ausdruck bleibt auch für $t > 0$ gültig, solange die Glieder zweiten Grades in den neu entstehenden $c_\mathfrak{k}$ und ihren Ableitungen noch keine merklichen Beiträge liefern.

Aus der Wellengleichung folgt allgemein:

$$\dot{c}_{\mathfrak{k}'} = \frac{i}{\hbar}\, eF \cdot e^{\frac{i}{\hbar} E_{\mathfrak{k}'} \cdot t} \cdot \int \bar{\psi}_{\mathfrak{k}'}\, x\, \psi$$

und wenn man in ψ die für $t = 0$ verschwindenden Glieder fortläßt, nach (7)

$$\dot{c}_\mathfrak{k} = \frac{i}{\hbar}\, eF \sum_{\mathfrak{k}'}{}^0 c_{\mathfrak{k}'}\, e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\mathfrak{k}'} - E_\mathfrak{k})\,t} \int \psi_{\mathfrak{k}'}\, x\, \psi_\mathfrak{k}\,\mathrm{d}\tau. \quad (13)$$

---

[1]) Verfasser, a. a. O., S. 530, 531, wo leider ein Hinweis auf R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929 fehlt. — [2]) Die durch Vertauschung von $\mathfrak{k}$ mit $\mathfrak{k}'$ hinzukommenden Glieder sind mittels partieller Integration umgeformt.

Ist $E_{t'} - E_t$ groß gegen die innerhalb der Hauptgruppe auftretenden Energieabstände von einem mittleren Wert E_{t_0}, die $\lesssim \Delta E$ seien, und zugleich $t \cdot \frac{\Delta E}{\hbar} \ll 1$, so kann man schreiben:

$$\dot{c}_{t'} = \frac{i}{\hbar} e F e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t'} - E_{t_0})t} \cdot \sum_t{}^0 c_t \int \tilde{\psi}_{t'} x \psi_t d\tau,$$

oder unter Vernachlässigung der in der Zeit 0 bis t erfolgten Verschiebung der Hauptgruppe nach (7)

$$\dot{c}_{t'} = \frac{i}{\hbar} eF \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t'} - E_{t_0})t} \cdot \int \tilde{\psi}_{t'} \cdot x \psi(0) \cdot d\tau. \tag{13a}$$

Für die in (12) gebrauchten $\dot{c}_{t+g}$ anderer Bänder wird man (13a) bei eng gebauter Hauptgruppe und nicht allzu großem Felde während einer Zeit t benutzen dürfen, die viele der in (12) wie (13a) auftretenden „atomaren Perioden" umfaßt. Man findet so für den Hauptteil der verlorenen Kraft den Ausdruck

$$\alpha \cdot eF \tag{14}$$

mit dem (annähernd) konstanten Proportionalitätsfaktor

$$\alpha = \sum_g \sum_t{}^0 \left\{ \begin{aligned} & \dot{c}_t \int \tilde{\psi}_{t+g} x \psi(0) \, d\tau \int \tilde{\psi}_t \frac{\partial \psi_{t+g}}{\partial x} d\tau \\ & + c_t \int \psi_{t+g} x \tilde{\psi}(0) \, d\tau \int \psi_t \frac{\partial \tilde{\psi}_{t+g}}{\partial x} d\tau \end{aligned} \right\}. \tag{14a}$$

Für die Beschleunigung des vom Hauptteil des Wellenpakets dargestellten Elektrons bleibt nur der Bruchteil $1 - \alpha$ des Feldes übrig. Somit muß

$$\frac{eF}{m}(1 - \alpha). \tag{15}$$

die durch die Blochsche Formel (5) bestimmte Elektronenbeschleunigung sein, und zwar genau für $t = 0$.

Später machen sich die begangenen Vernachlässigungen geltend. Unter diesen können die Beiträge zur verlorenen Kraft, die zu $|\dot{c}_{t'} c_{t'}|$ oder $|\dot{c}_t c_{t+g}|$ mit außerhalb der Hauptgruppe gelegenen t' und $t + g$ proportional sind, vielleicht trotz ihrer Kleinheit der Theorie gefährlich werden. Denn ihre Anzahl ist bei eng begrenzter Gruppe vielmals größer als die der allein berücksichtigten Beiträge der Übergänge zu anderen Bändern, und sie sind, wie sofort zu sehen, proportional zum Quadrat des Feldes. Das bedeutet aber Abweichung vom Ohmschen Gesetz, und zwar eine um so stärkere, je kleiner im Mittel $1 - \alpha$ wird. Äußerst kleine Mittelwerte von $1 - \alpha$ bei allen Metallen und entsprechende Erhöhung der scheinbaren Elektronenmasse bieten aber andererseits die einzige

Aussicht für die Theorie, der Widerlegung durch die Resonanzbedingung (Teil 1) zu entgehen.

Eine nähere Bestimmung von α soll hier nicht versucht werden[1]). Dagegen mag zur weiteren Klärung der behandelten Frage noch ein Blick auf die Gitterkraft K dienen. Diese ist, wie gesagt, gleich der Summe der Glieder in der zeitlichen Ableitung des Impulses (9), die kein $\dot{c}_t$ enthalten und die Bedingung (10) erfüllen. Also ist:

$$K = \sum_g \sum_t{}^0 \left\{ \left(\tilde{c}_t c_{t+g} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(E_t - E_{t+g})t} \cdot \int \tilde{\psi}_t \frac{\partial \psi_{t+g}}{\partial x} \cdot \mathrm{d}\tau \right. \right. \\ \left. \left. + c_t \tilde{c}_{t+g} e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t+g} - E_t)t} \cdot \int \psi_t \frac{\partial \tilde{\psi}_{t+g}}{\partial x} \right) (E_t - E_{t+g}) \right\} \cdot \tag{16}$$

Durch Integration von (13a) folgt:

$$c_{t+g} = eF \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t+g} - E_{t_0})t}}{E_{t_0} - E_{t+g}} \int \tilde{\psi}_{t+g} x \psi(0) \, \mathrm{d}\tau \tag{17}$$

und durch Einsetzen mit den bereits benutzten Vernachlässigungen:

$$K = eF \sum_g \sum_t{}^0 \left\{ \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_t - E_{t+g})t} - 1 \right) \tilde{c}_t \int \tilde{\psi}_{t+g} x \psi(0) \, \mathrm{d}\tau \right. \\ \cdot \int \tilde{\psi}_t \frac{\partial \psi_{t+g}}{\partial x} \mathrm{d}\tau + \left(e^{\frac{i}{\hbar}(E_{t+g} - E_t)t} - 1 \right) c_t \int \psi_{t+g} x \tilde{\psi}(0) \, \mathrm{d}\tau \\ \left. \cdot \int \psi_t \frac{\partial \tilde{\psi}_{t+g}}{\partial x} \mathrm{d}\tau \right\} \cdot \tag{18}$$

Der Anfangswert dieser Kraft ist Null. Sie ändert sich periodisch mit der Frequenz $|E_{t+g} - E_t|/\hbar$. Ihr mittlerer Wert ist $-\alpha \cdot eF$ nach (14a), d. h. entgegengesetzt gleich der verlorenen Kraft. In diesem Sinne findet zwar ein Ausgleich zwischen den beiden Kräften statt, aber eben nur im Zeitmittel und nur an den von den $\psi_t \cdot \tilde{\psi}_{t+g}$ und $\tilde{\psi}_t \psi_{t+g}$ gebildeten Übergangsgruppen. Deren Impuls macht die Schwankungen von K mit. Die Hauptgruppe bleibt von ihnen unberührt. Das Gitter dient eben nur nachträglich als Auffänger des abgegebenen Impulses. Ferner verschwindet nach (16) die Gitterkraft mit den c_{k+g}. Sie ist also an die Lebensdauer der Zustände $\mathfrak{k} + g$ gebunden, während die verlorene Kraft, von dieser unabhängig, so lange besteht, wie die Hauptgruppe selbst.

Königsberg i. Pr., den 7. April 1934.

---

[1]) Maßgebend bei einer solchen nach (14a) würde wohl die räumliche Verzahnung werden, die in $\tilde{\psi}_{t+g} \cdot \psi_t = \tilde{u}_{t+g} \cdot u_t \cdot e^{i(g, x)}$ und in dem konjugierten Ausdruck zwischen den einzelnen Faktoren rechts dadurch eintritt, daß sie alle die Periodizität des Gitters haben.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung.

Eine Erwiderung.

Von **Kurt Wohl** in Berlin.

(Eingegangen am 4. Februar 1934.)

Von K. Fredenhagen ist mit gleichem Titel eine Abhandlung erschienen[1]), die den Extrakt breiterer Darlegungen bildet, die demnächst von ihm gemeinsam mit W. Hückel und G. Jung veröffentlicht werden sollen. Es ist möglich, zu den vorliegenden Ausführungen bereits eindeutig Stellung zu nehmen.

I. Fredenhagen geht von der Behauptung aus, daß die bisherigen kinetischen Theorien des osmotischen Druckes (o. D.) und der Dampfdruckerniedrigung (D.-E.) unbefriedigend seien. Tatsächlich wendet er sich aber nur gegen die Idee, daß der o. D. und die D.-E. zustande kämen, indem die Moleküle des gelösten Stoffes (Gel.) beim Rückprall von der semipermeablen Membran oder der Phasengrenzfläche den Molekülen des Lösungsmittels (Lm.) eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilten (S. 67). Die Fehlerhaftigkeit dieser Überlegung ist offenkundig und wird hinsichtlich des o. D. von Planck in einem in der Einleitung zitierten Brief bestätigt. Die neueren kinetischen Theorien des o. D. und der D.-E., die z. B. bei K. F. Herzfeld[2]) nachzulesen sind, machen nun aber von dieser Überlegung gar keinen Gebrauch (vgl. besonders Herzfeld, l.c. S. 307, Abs. 1, β, und Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 687, 3. Absatz). Auch die Annahme, daß die Größe der Moleküle in den heutigen kinetischen Theorien der osmotischen Erscheinungen eine Rolle spiele (S. 70), ist irrig; nicht diese, sondern die Bewegungsgröße geht in die Theorie ein. Ein Angriff gegen die neueren kinetischen Theorien der verdünnten Lösungen liegt also de facto gar nicht vor.

II. In der neuen Theorie des Verfassers wird behauptet, ein o. D. und eine D.-E. vom normalen Betrag trete nur auf, wenn zwischen dem Lm. und Gel. Kräfte wirksam sind, und zwar von der Art, daß je ein Molekül

---

[1]) K. Fredenhagen, ZS. f. Phys. **87**, 62, 1933. — [2]) K. F. Herzfeld, Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Bd. III. 2. Hälfte, S. 304 ff., 1925.

des Gel. je ein Molekül Lm. „chemisch" binde; die „physikalischen" Solvationskräfte sollen ohne Wirkung sein. Im Falle abnorm kleiner o. D. und D.-E. seien — von Sonderfällen abgesehen — mehrere Moleküle des Gel. an ein Molekül Lm. gebunden. Der Fall, daß ein Molekül Gel. mehrere Moleküle Lm. im obigen Sinne chemisch binde, würde an sich abnorm hohe Effekte zur Folge haben, komme aber nicht vor.

Fredenhagen sucht diese Behauptungen mit einigen qualitativen Betrachtungen plausibel zu machen (S. 70 bis 72, 74/75). Es wäre jedoch durchaus erforderlich, sie zu beweisen; solange ein Beweis fehlt, wird man z. B. eine Unterscheidung von chemisch und physikalisch in der hier verlangten Strenge schlechthin als unmöglich ansehen; ebenso wird man es als undenkbar bezeichnen müssen, daß im allgemeinen in verdünnten Lösungen je ein Molekül des Gel. gerade ein Molekül Lm. binde: Es müßte danach Rohrzucker mit seinen acht Hydroxylgruppen ebenso viele Wassermoleküle binden wie eine Pentose mit ihren vier OH-Gruppen oder ein einwertiger Alkohol oder jegliches Ion, eben ein Einziges! Würde jede OH-Gruppe des Rohrzuckers ein Wassermolekül binden, was doch durchaus plausibel ist, so müßte nach der Theorie des Verfassers der o. D. einer Dissoziation des Rohrzuckers in acht Bestandteile entsprechen! Der Widerspruch zur Erfahrung ist wohl unüberbrückbar.

Schließlich könnte ein Beweis tür die Behauptung, daß eine Assoziation des Gel. im allgemeinen um ein zentrales Molekül des Lm. herum erfolge, nicht als Stütze für die Theorie des Verfassers dienen, wie dieser annimmt (S. 75), da diese Behauptung mit der klassischen Theorie der osmotischen Erscheinungen vollkommen verträglich ist. Sie ist jedoch ihrerseits unbewiesen und mit dem Massenwirkungsgesetz nur mit Hilfe einer ad hoc-Hypothese in Einklang zu bringen. In vielen Fällen wird eine Selbstassoziation des Gel. dann zu beobachten sein, wenn die Autokomplexe nicht durch die assoziierende Kraft des Lm. auseinandergerissen werden. Daher wird man in Kohlenwasserstoffen vielfach höhere Komplexe des Gel. als in Wasser finden, nicht weil die Kohlenwasserstoffmoleküle Assoziationszentren sind, sondern weil sie es nicht sind.

III. Die Behauptung, daß das Auftreten der postulierten Komplexe die osmotischen Erscheinungen bedinge, sucht der Verfasser auf zweierlei Art zu beweisen. Erstens mit der Behauptung, daß der Dampfdruck proportional der Zahl der freien Moleküle des Lm. pro Volumeneinheit sei (S. 73). Diese Behauptung ist unbewiesen und unrichtig; sie steht, wie die Theorie der verdünnten Lösungen zeigt, mit der Thermodynamik in Widerspruch.

Zweitens denkt sich der Verfasser die Lösung mittels eines „Planckschen Idealprozesses", also einer reversiblen Zustandsänderung unter Erhaltung der Einphasigkeit und der Molekülzahlen, in ein Gemisch idealer Gase verwandelt, das aber im Unterschiede zum Planckschen Prozeß dasselbe Volumen wie im Anfangszustand haben soll (S. 72/73). Der Partialdruck des Lm. in dieser „idealisierten" Lösung wird mit dem Druck derselben Menge reinen Lm. bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur verglichen, und durch Differenzbildung wird ein osmotischer Unterdruck (!) der Lösung und zugleich eine D.-E. vom theoretischen Betrage aufgezeigt.

Zunächst ist zur Berechnung des o. D. zu sagen, daß das Verfahren des Verfassers mit der Schlußweise von Planck nichts Gemeinsames hat: dieser betrachtet letzten Endes reversible Prozesse, während derer Lösung und reines Lm., durch eine semipermeable Membran getrennt, dauernd miteinander im Gleichgewicht sind, und zeigt, daß der hydrostatische Gleichgewichtsüberdruck der Lösung stets den Betrag nRT/V hat. Jener trennt Lösung und Lm. und behandelt beide einzeln, wobei er das Volumen konstant hält. Mit diesem letzteren Verfahren läßt sich an sich überhaupt nichts beweisen — auf welchem Naturgesetz sollte denn der Beweis beruhen? Die vom Verfasser berechnete Druckdifferenz hat in Wirklichkeit gar keine einfache Bedeutung und hat mit dem o. D. unmittelbar nichts zu tun.

Verfasser behauptet aber auch, daß sein Gedankenprozeß mit Lösung und reinem Lm. bei konstantem Volumen zugleich die D.-E. liefere. Wie ist aber eine direkte Aussage über einen Dampfdruck möglich, wenn man gar kein Zweiphasensystem, also Flüssigkeit plus Dampf, sondern immer nur getrennte Einphasensysteme betrachtet? Vor der Dampfdruckerniedrigung ist der Dampfdruck! Welche Brücke von der berechneten Druckdifferenz zu der Erniedrigung des letzteren führt, dafür ist kein Anhalt gegeben — ein Gedankenprozeß kann aber nur bei strengster Anschaulichkeit Anspruch auf Beweiskraft machen. Unverständlich sind auch die Bemerkungen über den Dampfdruck auf S. 70, wonach „bei derartigen Gemischen ebenso wie bei Gemischen idealer Gase keine Dampfdruckerniedrigung eintritt" oder „der gelöste Stoff, wie es bei einem Gemisch idealer Gase der Fall ist, den Dampfdruck des Lösungsmittels oder des als Lösungsmittel dienenden Gases nicht mehr beeinflussen kann". Was ist der Dampfdruck eines idealen Gases?

Es ist dem Verfasser somit nicht gelungen, überhaupt eine Beziehung zwischen den — an sich zu bestreitenden — Grundannahmen seiner Theorie und den zu erklärenden Erscheinungen aufzuzeigen.

IV. Die Theorie von Fredenhagen führt zu der Konsequenz, daß die Größe des o. D. und der D.-E. in verdünnten Lösungen „einzig und allein von der Art der angenommenen Wechselwirkung abhängt" (S. 71). Demgegenüber schreibt Planck in dem in der Abhandlung von Fredenhagen zitierten Brief: „In der Thermodynamik werden die Gesetze des osmotischen Druckes rein formal aus den Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleitet, sie gilt" — soll wohl heißen: „gelten" — „also unabhängig von jeder molekularen Theorie". Zwischen den beiden Sätzen besteht ein offener Widerspruch.

Natürlich ist die zitierte Briefstelle von Planck nicht streng in dem Sinne zu verstehen, daß die osmotischen Gesetze absolut voraussetzungslos aus den Hauptsätzen der Wärmelehre abzuleiten seien; nur sind die Voraussetzungen so allgemeiner und festbegründeter Art, daß ein Zweifel an ihnen nicht in Betracht gezogen wird: es wird nämlich lediglich vorausgesetzt, daß von einer gewissen Menge von Materie ab deren spezifische Eigenschaften unabhängig von der vorhandenen Menge sind und daß für ein Gemisch idealer Gase das Daltonsche Gesetz gilt. Mit diesen empirischen Voraussetzungen folgt nach Planck in bekannter Weise eindeutig aus den Gesetzen der Thermodynamik, daß die osmotischen Eigenschaften hinreichend verdünnter Lösungen unabhängig von der Art der Kräfte nur von der Zahl der gelösten Teilchen abhängen. Die Beweisführung von Planck ist übrigens (vgl. hierzu Schottky, Thermodynamik 1929, S. 287) in dem einen Punkt zu erweitern, daß bei seinem Gedankenprozeß nur die Molekülzahlen der in der verdünnten Lösung gelösten Stoffe, nicht aber, wie er voraussetzt, auch die Molekülgröße des Lm. oder die Komplexe zwischen Gel. und Lm. erhalten bleiben müssen. Da nun in den Resultaten der Theorie von Fredenhagen nicht, wie nach Planck notwendig, die Kräfte herausfallen, widersprechen die Resultate in dem soeben erläuterten Sinne der Thermodynamik. Ob die Vorstellung von Fredenhagen über den stöchiometrischen Charakter der ersten Solvation eines Moleküls des Gel. und die Zahl der an dieses gebundenen Moleküle des Lm. richtig ist oder nicht, ist aus thermodynamischen Gründen für die Größe des o. D. und der D.-E. von verdünnten Lösungen bedeutungslos.

V. Ein Versuch, die Gesetze der verdünnten Lösungen auf einige unbewiesene Annahmen zu gründen, kann wohl nur unternommen werden, wenn die geringe Zahl von Voraussetzungen und die Tragweite der Schlüsse, die die Thermodynamik und statistische Mechanik auszeichnen, nicht genügend gewürdigt werden. Besonders ist das Mischungsglied der Entropie oder der freien Energie Mißverständnissen ausgesetzt. Dieses bewirkt be-

kanntlich, daß die isotherme Bildung einer Mischung freiwillig, unter Abnahme der freien Energie, stattfindet, auch wenn der Energieinhalt dabei ungeändert bleibt. Aus der nicht durch Kräfte zustandekommenden Abnahme der freien Energie beim Vermischen folgen aber zwangsläufig die osmotischen Gesetze der verdünnten Lösungen. Die Außerachtlassung dieser thermodynamischen oder statistischen Beziehungen ist wohl die Quelle des Bedürfnisses, die Größe makroskopischer Effekte immer nur auf Kräfte zurückführen zu wollen. Daß es sich im vorliegenden Falle wesentlich um dieses Mißverständnis handelt, dafür spricht der Satz (S. 70): „Es wäre daher von Interesse, wenn man Fälle finden könnte, in denen die Lösungskräfte sehr klein sind und in denen also die Herstellung einer Lösung aus den beiden Komponenten von keiner merklichen Abnahme der freien Energie begleitet ist."

Auch sonst sind mehrere Irrtümer der Theorie auf thermodynamische Ungenauigkeiten zurückzuführen: Fredenhagen glaubt, die Volumenänderung bei der Bildung der Lösung vernachlässigen zu dürfen (S. 64). Wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten entspricht aber einer kleinen Volumenänderung bei konstantem Druck eine große Druckänderung bei konstantem Volumen. Daher ist eine Entscheidung unerläßlich, ob man bei dem Gedankenexperiment mit der Lösung das Volumen *oder* den Druck streng konstant halten will. Beides zugleich könnte nur konstant bleiben, wenn zufällig das partielle Molekularvolumen des Gel. gleich Null wäre. Dieser Sonderfall darf aber allgemeinen Betrachtungen nicht zugrunde gelegt werden. Verfasser hat die Notwendigkeit, sich hier entscheiden zu müssen, nicht erkannt und ist dadurch zu der irrigen Meinung gelangt, daß die osmotischen Erscheinungen bei Gemischen idealer Gase und flüssigen Lösungen grundsätzlich verschieden seien. Bei strenger Durchführung der Gedankenprozesse — die allerdings zu fordern ist — ergibt sich aber, wie bekannt, in allem Wesentlichen ein analoges Verhalten.

Fredenhagen gibt „nach Planck" drei Bedingungen an, die erfüllt sein müssen, damit „der gelöste Stoff als solcher in dem Sinne von van t'Hoff in der Lösung einen thermischen Druck ausübt, der die gleiche Größe hat wie der hydrostatisch gemessene osmotische Druck" (S. 68). Von diesen Bedingungen rühren die erste, nach der Lösung und reines Lm. das gleiche Volumen haben müssen, und die dritte, nach der die Energie der Lösung sich additiv aus der der reinen Komponenten zusammensetzen müsse, nicht von Planck her; beide sind unrichtig — sonst müßte ja die Plancksche Beweisführung, die von ihnen keinen Gebrauch macht, unrichtig sein. Von der letzteren Bedingung sagt der Verfasser nachträglich

selbst, daß sie von der Planckschen Energiebedingung abweiche; sie ist für die Frage des o. D. bedeutungslos. Fredenhagen meint ferner, daß es „kaum kritisch geprüft sei", wie weit die Energien der verdünnten Lösungen gleich der Summe aus denen der reinen Komponenten seien (S. 68). Über diese Frage geben jedoch die Lösungswärmen Auskunft, die vielfach gemessen sind. Allerdings verwechselt der Verfasser im folgenden mehrfach die Energie mit der freien Energie und setzt erstere gleich $RT \ln L_0$ (L_0 = „Verteilungszahl bei der Konzentration Null"). Schließlich unterscheidet er (S. 69) zwei Arten von verdünnten Lösungen, die beide als wirklich existierend angenommen werden: die einen sollen aus den Komponenten freiwillig entstehen, die anderen nicht!

Zusammenfassung. Die osmotische Theorie von K. Fredenhagen geht von unwahrscheinlichen Voraussetzungen aus, sie zeigt keinen gangbaren Weg von diesen zu den zu erklärenden Erscheinungen und steht mit ihren Aussagen in Widerspruch zur Thermodynamik bzw. zu unbezweifelbaren empirischen Gegebenheiten.

Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II.[1])

Eine Rückerwiderung an Herrn Kurt Wohl[2]).

Von **Karl Fredenhagen** in Greifswald.

(Eingegangen am 3. März 1934.)

Ich habe in meiner Arbeit ausgeführt, daß es unmöglich sei, den osmotischen Druck (o. D.) oder die Dampfdruckerniedrigung (D.-E.) durch die Annahme zu erklären, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der semipermeablen Membran oder der Phasengrenzfläche den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen. Herr Wohl stimmt mir hierin zu und meint, daß „die Fehlerhaftigkeit dieser Überlegung offenkundig sei". Es ist somit zu hoffen, daß diese Begründung des Zustandekommens des o. D. und der D.-E. aus den Lehrbüchern der physikalischen Chemie fortgelassen wird, in denen sie bis in die neueste Zeit hinein vertreten wird[3]).

Herr Wohl verweist dann auf andere kinetische Theorien des o. D. und der D.-E., welche von dieser Überlegung keinen Gebrauch machen und von ihm offenbar für befriedigend gehalten werden. Ich benutze gern die Gelegenheit, auf diese Theorien einzugehen, zumal es hierbei möglich ist, die Annahmen, von denen diese ausgehen, mit den von mir gemachten zu vergleichen und zu prüfen, wie weit die verschiedenen Annahmen durch Beobachtungen anderer Art gerechtfertigt oder bestätigt sind. Da Herr Wohl besonders auf die von K. F. Herzfeld gegebene Zusammenstellung der neueren kinetischen Theorien[4]) verweist, halte ich mich im folgenden an diese Arbeit.

1. Anziehende Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem als Ursache der D.-E.

Auf Seite 310 dieser Arbeit macht K. F. Herzfeld folgende Ausführungen über das Zustandekommen der D.-E.: „Auf ein Molekül des Lösungsmittels, das die Flüssigkeit schon verlassen hat, wird von den in der Flüssigkeit gelösten Molekülen *A* noch eine Anziehung ausgeübt werden, die zwar nicht sehr tief in den Dampf hineinreicht, aber doch bewirkt, daß

---

[1]) Karl Fredenhagen, ZS. f. Phys. **87**, 62, 1933. — [2]) Siehe vorstehende Arbeit. — [3]) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, 4. Aufl. Leipzig 1934. — [4]) Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. III, 2. Hälfte, S. 304ff., 1925.

die Dampfdichte weit weg von der Flüssigkeit kleiner ist als unmittelbar an der Oberfläche. *Es sind also die Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die die Dampfdruckerniedrigung bewirken.*"

Herzfeld führt also die D.-E. in gleicher Weise wie es von mir geschieht, auf anziehende Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zurück, und muß also auch zu der Folgerung gelangen, daß beim Fehlen der anziehenden Kräfte auch die D.-E. verschwindet. Es ist mir nicht verständlich, warum Herr Wohl diese Folgerung bei Herzfeld scheinbar als zulässig ansieht, bei mir aber auf das lebhafteste bekämpft (Absatz 2 seiner Erwiderung). Hiermit ist zugleich der springende Punkt berührt, in dem Herr Wohl meine Ausführungen als fehlerhaft ansieht, und da Herzfeld selbst nicht näher begründet, warum das Auftreten einer D.-E. an das Vorhandensein dieser anziehenden Kräfte gebunden ist, und warum bei ihrem Fehlen auch keine D.-E. vorhanden sein kann, möchte ich diese Begründung in eingehender Weise geben und damit die vielleicht zu kurzen Ausführungen meiner ersten Arbeit ergänzen.

II. Kinetische und thermodynamische Begründung, daß beim Fehlen der anziehenden Kräfte keine D.-E. auftreten kann.

Ideale Gase sind dadurch definiert, daß zwischen den einzelnen Molekülen keine Kraftwirkungen (anziehende Kräfte) vorhanden sind und daß bei den Zusammenstößen ihrer Moleküle nur ein Austausch kinetischer Energie stattfindet. Aus den Grundsätzen der statischen Mechanik folgt daher, daß der Gesamtdruck eines Gemisches idealer Gase gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase ist. Der gleiche Satz muß aber auch für Gemische realer Gase und ebenso für Gemische von Flüssigkeiten gelten wenn zwar anziehende Kräfte zwischen den Molekülen desselben Stoffes, aber nicht zwischen den Molekülen der verschiedenen Stoffe vorhanden sind. Der Partialdruck gasförmiger und der Dampfdruck flüssiger Stoffe kann also nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik keine Änderung erfahren, wenn ein zweiter indifferenter Stoff hinzugefügt wird, wobei indifferent dadurch definiert ist, daß bei den Zusammenstößen der Moleküle der verschiedenen Stoffe nichts anderes als ausschließlich der Austausch kinetischer Energie stattfindet. Sofern aber der hinzugefügte Stoff gegenüber den zuerst vorhandenen nicht indifferent ist, sondern zwischen den Molekülen der beiden Stoffe anziehende Kräfte vorhanden sind, werden Druckänderungen die notwendige Folge sein. Hierbei ist es zugleich selbstverständlich, daß die Größe der eintretenden Druckänderungen nur berechnet werden kann, wenn

bekannt ist, in welcher Weise die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der beiden Stoffe stattfinden.

Die anziehenden Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sind identisch mit den Lösungskräften, welche ihr Maß in der Arbeit haben, welche gewonnen werden kann, wenn 1 Mol eines Stoffes A von einem gegebenen Partialdruck in der Gasphase isotherm und reversibel in eine Flüssigkeitsphase überführt und hier auf den gleichen Druck wie in der Gasphase gebracht wird[1]).

Um zu einer durchsichtigen Berechnung der Überführungsarbeit zu gelangen, läßt man die Überführung zweckmäßig in zwei Schritten erfolgen. Man führt zuerst ein Mol des zu lösenden Stoffes unter Aufrechterhaltung des Verteilungsgleichgewichtes aus der Gas- in die Flüssigkeitsphase über. Wenn der Stoff A in der Gasphase den Partialdruck p_G besitzt, wird er in der Lösung bei der reversiblen Überführung den Partialdruck p_{Fl} annehmen, wobei $\frac{p_{Fl}}{p_G} = L$ ist, wenn wir mit L die Verteilungszahl bezeichnen. Sofern A in Gas- und Flüssigkeitsphase den Gasgesetzen gehorcht, wird diese Überführung arbeitslos erfolgen, da die gleiche Arbeit RT, welche pro Mol in der Gasphase aufgewandt werden muß, in der flüssigen Phase wieder gewonnen wird. Nunmehr berechnen wir die Ausdehnungsarbeit, welche gewonnen werden kann, wenn sich der Stoff A von dem Druck p_{Fl}, den er in der Flüssigkeit angenommen hat, in dem Lösungsmittel selbst isotherm und reversibel bis auf den Druck p_G ausdehnt, den er in der koexistierenden Gasphase besitzt. Wir gewinnen hierbei die Arbeit

$$A = RT \ln \frac{p_{Fl}}{p_G} = RT \ln L,$$

welche gleich der maximalen molaren Überführungsarbeit ist, und welche zugleich die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorhandenen Wechselwirkungskräfte in exakter Weise mißt.

Da wir annehmen können, daß L im Gebiete der verdünnten Lösungen konstant und gleich dem bei unendlicher Verdünnung vorhandenen Grenzwert ist, so folgt hieraus zugleich, daß die molare Überführungs- oder Lösungsarbeit in dem Gebiet verdünnter Lösungen konzentrationsunabhängig und gleich $RT \ln L_0$ ist, wenn wir mit L_0 die Verteilungszahl bei der Konzentration Null bezeichnen.

Wenn wir nunmehr die Frage nach den Kräften aufwerfen, durch welche die Verteilungsarbeit geleistet wird, so können diese nur in den Wechsel-

[1]) Näheres siehe K. Fredenhagen, ZS. f. phys. Chem. (A) **152**, 349ff., 1931.

wirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem liegen, deren nähere Natur noch unbekannt ist, deren Erforschung aber eine der wichtigsten Aufgaben der physikalischen Chemie darstellt, wenn wir nicht überhaupt auf eine Antwort auf die heute noch völlig ungeklärte Frage verzichten wollen, warum sich einzelne Stoffe lösen und wodurch der Lösungszustand bedingt ist. Wie aber auch die nähere Natur dieser Wechselwirkungen sei, so steht doch ohne Zweifel fest, daß das Lösungsmittel infolge dieser Wechselwirkungen irgendwelche Veränderungen erfahren muß und daß nur das Studium dieser Veränderungen Anhaltspunkte über die nähere Art dieser Wechselwirkungen zu geben vermag. Die Thermodynamik selbst vermag hier in keiner Weise weiterzuhelfen. Andererseits aber führt die Thermodynamik in völliger Eindeutigkeit zu dem Ergebnis, daß das Lösungsmittel keine Veränderung irgendwelcher Art, also auch keine D.-E. erfahren kann, wenn die Lösungskräfte gleich Null sind, d. h. bei der Verteilungszahl 1, denn in diesem Falle wirkt das Lösungsmittel nicht anders als ein leerer Raum, oder wie ein ideales Gas, das sich dem gelösten Stoff gegenüber vollkommen indifferent verhält. Ebensowenig wie der zu lösende Stoff beim Fehlen der Lösungskräfte bei isothermer reversibler Überführung in eine andere Phase eine Änderung seiner freien Energie erleidet, kann auch das Lösungsmittel eine solche erfahren.

Diese Ausführungen zeigen zugleich, daß es unmöglich ist (Abschnitt 5 der Wohlschen Erwiderung), die bei der Vermischung zweier Stoffe erfolgende Abnahme der freien Energien als Ursache der D.-E. hinzustellen. Eine Abnahme der freien Energien der sich vermischenden Stoffe tritt aber nur dann ein, wenn die Konzentrationen vor der Vermischung andere sind als nach der Vermischung. Man kann aber ein Gemisch idealer Gase mit Hilfe von Stempeln und halbdurchlässigen Wänden auch herstellen, ohne daß sich die Konzentrationen der Komponenten ändern, und es ist selbstverständlich, daß alsdann auch keine Abnahme der freien Energie eintritt.

Es ist darum auch selbstverständlich, daß die Berechnung der zwischen nicht indifferenten Stoffen auftretenden Lösungskräfte und der durch sie bewirkten Veränderungen, welche einerseits das Lösungsmittel und andererseits der gelöste Stoff erfahren, nur durch Anwendung reversibler Prozesse zwischen gleichen Anfangs- und Endkonzentrationen erfolgen kann. Eine Lösung ist in jeder Weise im Gleichgewicht mit ihrer koexistierenden Gasphase, sowohl hinsichtlich der Verteilung des gelösten Stoffes wie hinsichtlich des Dampfdruckes des Lösungsmittels. Wenn keine Lösungskräfte vorhanden sind, ist die Konzentration des gelösten Stoffes

in der flüssigen Phase dieselbe wie in der Gasphase und gleichzeitig muß der Dampfdruck des Lösungsmittels über einer derartigen Lösung, die man alsdann zweckmäßig ein Gemisch nennt, der gleiche sein wie über dem reinen Lösungsmittel. Die Anschauung, daß ein gelöster Stoff durch seine bloße Gegenwart den Dampfdruck des als Lösungsmittel dienenden Stoffes erniedrigen könnte, steht im Widerspruch zu den Grundsätzen der Thermodynamik. Wenn etwas Derartiges der Fall wäre, dürfte übrigens auch das Daltonsche Partialdruckgesetz nicht gelten und man könnte die Partialdrucke der Gase in Gasgemischen nicht mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden bestimmen.

Sowohl die kinetische wie die thermodynamische Betrachtungsweise führen also in striktem Gegensatz zu den Anschauungen von K. Wohl zu dem Ergebnis, daß Dampfdruckerniedrigungen nur auftreten können, wenn Lösungskräfte vorhanden sind. In diesem Sinne haben ebenso wie ich auch schon frühere Forscher ausgesprochen, daß allgemeine thermodynamische Überlegungen (siehe den V. Abschnitt der Erwiderung von K. Wohl) niemals zu einer Ableitung der Gesetze der D.-E. führen können. Es braucht daher auch kaum hervorgehoben zu werden, daß van 't Hoff[1]) selbst niemals versucht hat, die Gesetze der D.-E. thermodynamisch abzuleiten, sondern daß er sie empirisch einführt. Die direkte Unmöglichkeit eines solchen Versuches hat unter anderen auch K. F. Herzfeld[2]) und mit ganz besonderem Nachdruck O. Sackur[3]) ausgesprochen. Letzterer führt aus, daß die Zustandsgleichung einer Lösung, d. h. die Abhängigkeit ihres Dampfdruckes von Temperatur und Konzentration aus rein thermodynamischen Betrachtungen nicht abzuleiten ist, und fährt dann fort: „Die Zustandsgleichung muß daher entweder unmittelbar aus der Erfahrung entnommen werden, oder indem man sie mittels einer Hypothese ableitet und deren Konsequenzen an der Erfahrung prüft." Dies letztere ist der Weg, den auch ich eingeschlagen habe.

III. Aufstellung der Annahmen, welche für eine Erklärung der D.-E. verdünnter Lösungen notwendig und ausreichend sind.

Die Erkenntnis, daß D.-E. nur auftreten können, wenn Lösungskräfte vorhanden sind, genügt aber noch nicht zu ihrer Berechnung. Um zu einer solchen zu gelangen, müßte man wissen, wie die Wechselwirkungen zwischen

---

[1]) J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1899. S. 24. — [2]) K. F. Herzfeld, Handb. d. Physik IX, 100, 1926. — [3]) O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik. Berlin 1912. S. 189.

Lösungsmittel und Gelöstem erfolgen. Da dies leider nicht der Fall ist, bleibt nichts übrig, als die Verfolgung des umgekehrten Weges, indem man die Frage aufstellt, in welcher Weise die Wechselwirkungen verlaufen müssen, um die auftretenden Effekte zu erklären. In dieser Weise sind K. F. Herzfeld, einige andere frühere Forscher, darunter besonders J. H. Poynting[1]) wie auch ich verfahren.

Die Erfahrung zeigt, daß die beobachteten molaren D.-E., obwohl ihr Auftreten unzweifelhaft an das Vorhandensein von Lösungskräften gebunden ist, von der Größe der vorhandenen Lösungskräfte unabhängig sind. Zur Erklärung dieser Erfahrungstatsache macht K. F. Herzfeld in direktem Anschluß an die schon erwähnte Stelle die folgende Annahme: „Die Stärke der Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem hebt sich jedoch aus dem Resultat heraus, denn je größer sie sind, desto vollständiger werden die gelösten Moleküle ins Innere gezogen, desto weniger kann also ihre Anziehung über die Oberfläche hinausreichen."

Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, daß es sich hierbei um eine Annahme ad hoc handelt, welche durch anderweitige Beobachtungen nicht gestützt wird. Weiter muß festgestellt werden, daß diese Annahme allein noch nicht zu einer Erklärung der Unabhängigkeit der Größe der D.-E. von der Größe der Lösungskräfte ausreicht, sondern daß sie verbunden werden muß mit der weiteren Annahme, daß die Lösungskräfte unabhängig von ihrer Größe immer nur die gleiche Anzahl von Lösungsmittelmolekülen angreifen.

Ich habe zur Erklärung der gleichen Erfahrungstatsache einen andern Weg eingeschlagen. Ich bin zunächst davon ausgegangen, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, welcher Art sie auch sein mögen, dem Massenwirkungsgesetz gehorchen müssen. Wenn man dann noch in Betracht zieht, daß die Lösungskräfte im allgemeinen recht beträchtliche Werte haben, und daß bei den verdünnten Lösungen die Konzentration des Lösungsmittels sehr groß gegenüber der des gelösten Stoffes ist, so folgt hieraus, daß, abgesehen von dem Übergangsgebiet sehr kleiner Lösungskräfte, schon verhältnismäßig geringe Werte derselben genügen, damit die Moleküle des gelösten Stoffes von den Lösungsmittelmolekülen praktisch vollständig zu irgendwelchen uns zunächst noch in keiner Weise näher bekannten Lösungskomplexen gebunden werden, und daß eine weitere Vergrößerung der Lösungskräfte die Zahl der gebildeten Lösungskomplexe nicht nachweisbar vergrößern kann. Diese Annahme, die

[1]) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896.

doch wohl wahrscheinlicher ist, als die von Herzfeld gemachte, erklärt, warum die auftretenden D.-E. von der Größe der Lösungskräfte praktisch unabhängig sind. Sie erklärt aber noch nicht, warum die relativen D.-E. gleich dem Molenbruch sind. Herzfeld selbst macht hierfür keine besonderen Annahmen und gelangt darum auch nicht zu einer quantitativen Berechnung der D.-E.

Ich habe nun gezeigt, daß man zu einer quantitativen Berechnung der D.-E. sowohl auf kinetischem wie auf thermodynamischem Wege gelangt, wenn man 1. die Annahme macht, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, im normalen Fall also im Verhältnis 1 : 1 erfolgen, und wenn man 2. annimmt, daß die Dampfdrucke der Lösungsmittel innerhalb der geringen Veränderungen, um die es sich im Gebiete der verdünnten Lösungen handelt, direkt proportional sind der Anzahl freier Lösungsmittelmoleküle, welche in der Volumeneinheit vorhanden sind.

Was zunächst diese zweite Annahme anbetrifft, so behauptet K. Wohl (Abschnitt III), daß sie „unbewiesen und unrichtig sei und, wie die Theorie der verdünnten Lösungen zeige, mit der Thermodynamik in Widerspruch stünde". Eine unbefangene Überlegung zeigt aber, daß diese Annahme nach den Gesetzen der statischen Mechanik für ideale Gase ohne jede Einschränkung und für Flüssigkeiten innerhalb der geringen Veränderungen, um die es sich im Gebiete der verdünnten Lösungen handelt, mit völlig ausreichender Genauigkeit gelten muß. Die gleiche Annahme ist im übrigen auch schon von anderen Forschern gemacht worden, und ich benutze die Gelegenheit, auf eine außerordentlich interessante Arbeit von J. H. Poynting hinzuweisen, in der dieser von völlig andern Gesichtspunkten ausgehend zu Anschauungen über die Entstehung der D.-E. gelangt ist, die mit den von mir entwickelten auch formelmäßig vollständig übereinstimmen[1]).

Weiter hat sich auch P. Lenard in der von ihm gegebenen Theorie der D.-E. einer ähnlichen Annahme bedient[2]). Jedenfalls kann kein Zweifel bestehen, daß diese Annahme in jeder Weise zu recht besteht.

Weniger eindeutig steht es mit der Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen verlaufen. Da wir über den Zustand gelöster Stoffe so gut wie nichts wissen, so ist diese Annahme zunächst eine reine Arbeitshypothese. Wenn eine solche Arbeitshypothese eine Bedeutung

[1]) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896. Siehe auch J. Traube, Wied. Ann. **62**, 490, 1897 und Ber. d. D. Chem. Ges. **31**, 159, 1898. — [2]) P. Lenard, Ber. d. Heidelberger Akad., Math.-nat. Kl., A, Nr. 27, 1914.

haben soll, so ist von ihr zu verlangen, daß sie die beobachteten Effekte zu erklären vermag, daß sie das Voraussagen neuer unbekannter Ergebnisse erlaubt, und endlich, daß man sie auf unabhängigem Wege zu bestätigen vermag. Daß die beiden ersten Punkte zutreffen, glaube ich in meiner in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit und noch eingehender in der von Herrn Wohl erwähnten noch nicht veröffentlichten ausführlichen Arbeit gezeigt zu haben. Da aber Herr Wohl gerade hiergegen scharfe Einwände erhebt, müssen wir diese besprechen.

IV. Wohls Einwände gegen die Annahme, daß die Lösungskräfte nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen wirken.

Im Abschnitt II seiner Erwiderung führt Herr Wohl aus:

„Man wird es als undenkbar bezeichnen müssen, daß im allgemeinen je ein Molekül des Gelösten gerade ein Molekül Lösungsmittel bindet. Es müßte danach Rohrzucker mit seinen acht Hydroxylgruppen ebensoviele Wassermoleküle binden, wie eine Pentose mit vier (OH)-Gruppen, oder ein einwertiger Alkohol ein einziges. Würde jede (OH)-Gruppe des Rohrzuckers ein Wassermolekül binden, was doch durchaus plausibel ist, so müßte nach der Theorie des Verfassers der o. D. einer Dissoziation des Rohrzuckers in acht Bestandteilen entsprechen! Der Widerspruch zur Erfahrung ist wohl unüberbrückbar."

Hierzu ist zu bemerken, daß die relativen D.-E. der Zuckerlösungen nicht dem Molenbruch proportional sind, sondern daß hier, wie schon H. L. Callendar[1]) gefunden hat, die Formel gilt:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N - n\,x}.$$

In dieser Formel bedeuten n und N wie immer die Anzahl Mole des Gelösten und des Lösungsmittels, und x die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels, welche der betreffende Zucker bindet, indem er mit ihm ein Hydrat bildet, das als solches als gelöster Stoff anzusehen ist. Würde sich dieses Hydrat nicht erst in der Lösung bilden, sondern würde man von vornherein das Hydrat lösen, so würde die D.-E. nach wie vor dem Molenbruch proportional sein. Denn die von Callendar entwickelte Formel besagt doch nur, daß man die Zahl der freien Wassermoleküle um die Anzahl verringert anzusehen hat, welche von den Zuckermolekülen gebunden sind. In der ausführlichen

[1]) H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 466, 1909; Chem. New. **99**, 196, 1909.

Arbeit bin ich hierauf näher eingegangen und ich glaube, daß der Einwand von Herrn Wohl nur darauf zurückzuführen ist, daß er die Arbeit von Callendar nicht gekannt hat[1]).

Herr Wohl schreibt dann weiter: „In vielen Fällen wird eine Selbstassoziation des Gelösten dann zu beobachten sein, wenn die Autokomplexe nicht durch die assoziierende Kraft des Lösungsmittels auseinandergerissen werden. Daher wird man in Kohlenwasserstoffen vielfach höhere Komplexe des Gelösten als in Wasser finden. Nicht weil die Kohlenwasserstoffmoleküle Assoziationszentren sind, sondern weil sie es nicht sind."

Hiergegen ist folgendes zu sagen: Die größte Zahl der in der Literatur bekannten osmotischen Messungen verdanken wir den drei Forschern E. Beckmann, K. v. Auwers und E. Paterno. Alle drei kommen auf Grund vieler Hunderter von Messungen zu dem Ergebnis, daß die übliche Anschauung über das Zustandekommen des D.-E., wie sie vorstehend auch von Herrn Wohl vertreten wird, unhaltbar sei. Einen kleinen Auszug aus den Äußerungen dieser Forscher habe ich in der erwähnten ausführlicheren Arbeit zusammengestellt und will hieraus nur das folgende erwähnen. Wenn es sich in den Fällen, in denen zu hohe osmotische Molekulargewichte vorliegen, darum handelte, daß der Stoff selbst Autokomplexe bildete und daß diese, wie Herr Wohl sagt, in dem Lösungsmittel erhalten bleiben, weil sie nicht durch die assoziierende Kraft des Lösungsmittels auseinandergerissen werden, so müßten die Temperatur und die Dielektrizitätskonstante einen merklichen Einfluß auf die Größe der gefundenen Assoziationsfaktoren haben. Beides ist nicht der Fall. E. Beckmann und K. v. Auwers heben übereinstimmend hervor, daß die Ergebnisse gänzlich unabhängig von der Bestimmungstemperatur sind, so daß kryoskopische und ebullioskopische Messungen in dem gleichen Lösungsmittel die gleichen osmotischen Molekulargewichte ergeben. E. Beckmann schreibt z. B.: „Kohlenwasserstoffderivate, wie Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform gleichen in ihrer geringen dissoziierenden Kraft bei — 24 bzw. — 61° durchaus dem Benzol, welches bei + 5,4° erstarrt. Kohlenwasserstoffe geben in allen diesen Körpern normale Konstanten und Molekulargewichte, während Alkohol kleinere Konstanten und entsprechend größere Molekulargewichte liefert. Äther, der beim Sieden auch für hydroxylhaltige Substanzen normale Molekulargewichte zeigt, gab auch bei Gefrieren bei — 117° mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen die gleichen normalen Konstanten[2])."

---

[1]) H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 466, 1909; Chem. New. **99**, 196, 1909. — [2]) E. Beckmann u. P. Waentig, ZS. f. anorg. Chem. **67**, 17, 1910.

Im ähnlichen Sinne schreibt K. v. Auwers:

„Ist somit die Erklärung der kryoskopischen Anomalien der Alkohole, Phenole und Säureamide durch die Assoziationshypothese meines Erachtens unzutreffend, so bleibt nur die Annahme übrig, daß das abnorme kryoskopische Verhalten jener Substanzen durch eine andersartige Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff bedingt wird." „Aus der Gesamtheit der kryoskopischen Forschungen scheint hervorzugehen, daß das kryoskopische Verhalten einer beliebigen Substanz in beliebigem Lösungsmittel das Produkt zweier Faktoren ist, die durch die eigene Konstitution und die Konstitution des Lösungsmittels gegeben werden [1])."

Es liegt auch keineswegs so, daß die Stoffe, welche für sich allein stärker zu Assoziationen neigen, in Lösungen die höheren Assoziationsfaktoren zeigen, sondern die Verhältnisse liegen vielfach umgekehrt. So zeigen in Benzol die niedrigsten Alkohole CH_3OH und C_2H_5OH erheblich größere Assoziationsfaktoren als die höheren Alkohole, obwohl sie sich in der Gasphase doch eher normal verhalten dürften als diese, und zwar zeigt sich CH_3OH noch stärker assoziiert als C_2H_5OH. Nach unserer Ansicht wäre dies so zu deuten, daß die Hydroxylgruppe bei den niederen Alkoholen reaktionsfähiger ist als bei den höheren und sich daher leichter an das Benzol anlagert.

Salzsäure bildet in Ameisensäure und Essigsäure Doppelmoleküle, obwohl diese Lösungsmittel eine große DK von 58,5 bzw. 9,7 besitzen. Im Sinne Wohls wäre dies so zu deuten, daß die Salzsäure an sich Autokomplexe bildete und daß die Ameisensäure und die Essigsäure nur eine so geringe assoziierende Kraft besäßen, daß diese nicht hinreichte, um die an sich vorhandenen HCl-Autokomplexe auseinanderzureißen. Ich will nicht in eine Diskussion über die Wahrscheinlichkeit derartiger Annahmen eintreten, sondern nur gegenüberstellen, daß nach unserer Anschauung das doppelte osmotische Molekulargewicht der Salzsäure in den organischen Säuren dadurch zustandekommt, daß sowohl die Hydroxyl- wie die Carbonylgruppe dieser Säuren befähigt sind, je ein Molekül Salzsäure anzulagern.

Ich möchte hinzufügen, daß wir fast die gesamten in der Literatur vorliegenden osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen durchgesehen und keinen Fall gefunden haben, der sich unserer Anschauung nicht zwanglos einfügte. Die genaue Erörterung dieser Frage gehört aber in eine physikalisch-chemische Zeitschrift.

---

[1]) K. v. Auwers, ZS. f. phys. Chem. **30**, 300, 1899.

Im übrigen sei bemerkt, daß man es Herrn Wohl kaum zum Vorwurf machen kann, daß er die einschlägigen Untersuchungen nicht kennt, denn es muß leider festgestellt werden, daß alle sogenannten anormalen Fälle, obwohl sie durchaus keine Ausnahmen, sondern bei manchen Körperklassen die Regel bilden, von den Lehrbüchern der physikalischen Chemie völlig übergangen werden.

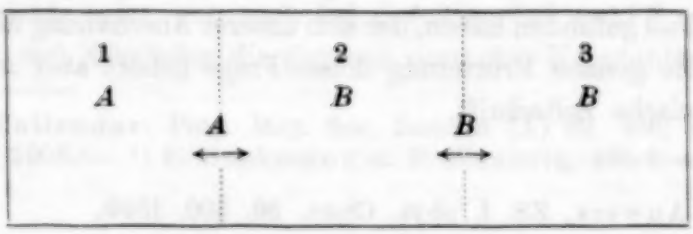
V. Widerlegung einiger thermodynamischer Einwände.

Mit ganz besonderem Nachdruck sucht mir Herr Wohl Verstöße gegen die Thermodynamik nachzuweisen. Fast alle seine Einwände nach dieser Richtung haben ihre Ursache darin, daß ich bei meinen Darlegungen nicht besonders hervorgehoben, sondern es vielmehr als selbstverständlich angesehen habe, daß man die von den Lösungskräften geleistete Arbeit nur durch Anwendung reversibler Prozesse zwischen gleichen Anfangs- und Endkonzentrationen berechnen kann. Herr Wohl beanstandet in Abschnitt V seiner Erwiderung besonders den folgenden Satz: „Es wäre daher von Interesse, wenn man Fälle finden könnte, in denen die Lösungskräfte sehr klein sind und in denen also die Herstellung einer Lösung aus den beiden Komponenten von keiner merklichen Abnahme der freien Energie begleitet ist."

Es ist aber doch wohl selbstverständlich, daß in einem Satz, in dem von Lösungskräften die Rede ist, auch nur gemeint sein kann, daß man bei der reversiblen Herstellung der Lösung keine Arbeit gewinnen könne.

VI. Der Versuch Wohls, die D.-E. auf die bei der Vermischung zweier Stoffe erfolgende Abnahme der freien Energie zurückzuführen.

Herr Wohl verweist in Abschnitt V darauf, daß bei der isothermen Vermischung zweier Stoffe eine Abnahme der freien Energie erfolgt, und behauptet, daß hieraus zwangsläufig die osmotischen Gesetze der verdünnten Lösungen folgten. Es läßt sich leicht zeigen, daß dies vollkommen unmöglich ist.



In den Räumen 2 und 3 befinde sich zunächst das als Lösungsmittel dienende Gas *B*. Beide Räume seien voneinander durch eine für *B* halbdurchlässige Wand getrennt. Es ist selbstverständlich, daß *B* alsdann in beiden Räumen gleiche Partialdrucke und gleiche freie Energie besitzt. Nunmehr werden die Räume 2 und 3 getrennt, dafür aber der Raum 2 mit dem Raum 1 durch eine Wand verbunden, welche durchlässig ist für das Gas *A*, welches sich in dem Raum 1 befindet und von dem wir annehmen wollen, daß es gegenüber dem Gas *B* vollkommen indifferent sei. Alsdann wird *A* in den Raum hineindiffundieren, wobei sein Partialdruck und seine freie Energie abnehmen. Die Diffusion wird unter den gewählten Bedingungen so lange dauern, bis der Partialdruck von *A* und ebenso seine freie Energie in demselben Betrage abgenommen hat, in dem das ihm insgesamt zur Verfügung stehende Volumen zugenommen hat. Alsdann wird das Gas *A* in dem Raum 1, in dem es sich allein befindet, denselben Partialdruck und dieselbe freie Energie besitzen wie in dem Raum 2, in dem sich das Gemisch aus *A* und *B* befindet. Hiermit ist auch gesagt, daß der Partialdruck und die freie Energie von *B* in dem Raum 2 durch das Hineindiffundieren und die bloße Gegenwart von *A* in keiner Weise verändert werden kann, und daß daher auch trotz des Hineindiffundierens des Gases *A* in den Raum 2 das Gleichgewicht erhalten bleiben muß, das bezüglich des Gases *B* zwischen den Räumen 2 und 3 bestand. Die Abnahme der freien Energie, welche das Gas *A* bei dem soeben beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer Mischung erfährt, hat seine Ursache einzig und allein darin, daß *A* hierbei seine Konzentration ändert. Man kann aber. wie schon im zweiten Abschnitt dieser Arbeit dargelegt, eine Mischung idealer Gase mit Hilfe von Stempeln und halbdurchlässigen Wänden auch in der Weise herstellen, daß die Konzentration des gelösten Stoffes keine Änderung erfährt, so daß alsdann auch keine Abnahme seiner freien Energie erfolgt. Diese Art der Herstellung eines Gemisches zeigt vielleicht noch deutlicher als die vorige, daß das Hinzufügen eines indifferenten Gases die freie Energie des als Lösungsmittel dienenden Gases nicht verändern kann.

An den hier beschriebenen Verhältnissen kann sich aber nichts ändern, wenn wir das gasförmige Lösungsmittel *B* durch ein flüssiges ersetzen. Denn wenn Herr Wohl auch darauf hinweist, daß bei der Herstellung von flüssigen Lösungen im allgemeinen Volumenänderungen eintreten, so sind diese doch keineswegs eine Folge des Hineindiffundierens eines indifferenten Stoffes, sondern haben ihre Ursache in den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem erfolgenden Wechselwirkungen.

Auf jeden Fall muß der schon in den vorhergehenden Abschnitten entwickelte Satz bestehen bleiben, daß bei der Herstellung einer Lösung eine Abnahme der freien Energie des als Lösungsmittel dienenden Stoffes, also bei Gasen des Partialdruckes und bei Flüssigkeiten des Dampfdruckes nur dann eintreten kann, wenn bei der isothermen und reversiblen Herstellung der Lösung Arbeit gewonnen werden kann. Wenn aber eine solche Änderung der freien Energie des als Lösungsmittel dienenden Stoffes nicht eintritt, kann sich auch kein osmotischer Druck einstellen, wenn man eine derartige Lösung mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand mit dem reinen Lösungsmittel in Verbindung bringt.

Es braucht hierbei kaum betont zu werden, daß es bei den von mir eingeschlagenen Gedankengängen völlig gleichgültig ist, ob es sich um gasförmige oder um flüssige Lösungen handelt, und ich verstehe nicht, wie Herr Wohl aus meiner Arbeit eine gegenteilige Ansicht hat herauslesen können. Im übrigen sind diese Fragen in der schon mehrfach erwähnten ausführlichen Arbeit von Herren Walter Hückel, Gerhard Jung und mir eingehend dargestellt.

Zusammenfassung.

Indem ich alle negative Kritik beiseite lasse, will ich meinerseits nur als positive Ergebnisse feststellen:

1. Die Kinetik wie die Thermodynamik führen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß D.-E. und o. D. nur auftreten können, wenn Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorhanden sind.

2. Die Annahmen

a) daß diese Wechselwirkungen nach dem Massenwirkungsgesetz,

b) nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen, im normalen Fall also im Verhältnis 1 : 1, erfolgen,

c) und daß der Dampfdruck einer Lösung im Gebiete der bei verdünnten Lösungen eintretenden geringen Veränderungen der Anzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen freien Lösungsmittelmoleküle proportional ist,

ermöglichen sowohl auf kinetischem wie auf thermodynamischem Wege eine quantitative Berechnung der auftretenden D.-E. und o. D.

3. Die aufgestellte Theorie erklärt im besonderen, warum die beobachteten D.-E. und o. D., abgesehen von dem Übergangsgebiet sehr kleiner Lösungskräfte, von der Größe dieser Kräfte unabhängig sind.

4. Die drei auf dem Gebiet der osmotischen Messungen besonders tätigen und erfolgreichen Forscher E. Beckmann, K. v. Auwers und

E. Paterno sind übereinstimmend zu der Ansicht gelangt, daß die Ergebnisse ihrer zahlreichen Messungen mit der Überdrucktheorie des o. D. nicht zu vereinbaren sind, und haben klar ausgesprochen, daß eine Erklärung nur durch Berücksichtigung der spezifischen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem möglich sei. Die aufgestellte Theorie wird dieser Forderung gerecht und erklärt zwanglos die auf dem Gebiete der organischen Lösungsmittel außerordentlich zahlreichen anormalen osmotischen Molekulargewichte. Die in meiner Arbeit erwähnte ausführliche Arbeit von Walter Hückel, Gerhard Jung und mir über das gleiche Thema, auf die auch Herr Wohl hinweist, hat der ZS. f. phys. Chemie vorgelegen, wurde aber von ihr nicht zum Abdruck gebracht. Ich habe darauf den Schriftleiter dieser Zeitschrift, Herrn Bodenstein, gebeten, er möge zu dem in der ZS. f. Phys. veröffentlichten Auszug öffentlich Stellung nehmen, und dieser hat die Bitte an Herrn Wohl weiter gegeben. Ich danke Herrn Wohl dafür, da seine Ausführungen, die sich größtenteils mit den Gründen für die Ablehnung unserer ausführlichen Arbeit decken, nun den Fachkollegen die Möglichkeit bieten, sich darüber ein Urteil zu bilden. Ich habe vorstehend ausgeführt, daß wir — ich spreche hier zugleich im Namen meiner beiden Freunde — die Einwände von Herrn Wohl nicht als berechtigt anerkennen können. Darüber hinaus aber möchten wir folgendes zu bedenken geben. Wir haben im Laufe der letzten Jahre mit zahlreichen Kollegen, Physikern, Chemikern und Biologen gesprochen, aber nicht einen einzigen gefunden, der die bestehenden Erklärungen des o. D., des Grundsteins der ganzen Theorie der verdünnten Lösungen, als befriedigend empfunden hätte. Um so mehr also sollte man bestrebt sein, hier endlich Klarheit zu schaffen, und somit alle Arbeiten fördern, welche neue Wege einschlagen, besonders wenn diese wie die vorliegende Arbeit Anlaß bieten zu vielen neuen Fragestellungen für experimentelle Untersuchungen.

Greifswald, den 2. März 1934, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie.

Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II.

Eine Antwort auf die vorstehende Rückerwiderung.

Von **Kurt Wohl.**

(Eingegangen am 27. März 1934.)

Die in meiner Erwiderung vorgebrachten Argumente sind in der vorstehenden Rückerwiderung teils nicht diskutiert, teils mißverstanden worden. Ich erhalte meine erste Erwiderung voll aufrecht und möchte nur auf wenige Punkte der Rückerwiderung eingehen.

1. Ich hatte erklärt, daß in der Abhandlung von Fredenhagen die im Mischungsglied der freien Energie zum Ausdruck kommenden Gesetzlichkeiten außer acht gelassen seien. Diese Meinung bestätigt sich: Fredenhagen erklärt nun ausdrücklich, es sei „unmöglich, die bei der Vermischung zweier Stoffe erfolgende Abnahme der freien Energie als Ursache der Dampfdruckerniedrigung hinzustellen" (Abschnitt 2). Er begründet diese Ansicht durch den Hinweis auf die bekannte Tatsache, daß bei der Vermischung idealer Gase unter Konstanthaltung der Konzentrationen gar keine Änderung der freien Energie eintritt. Ein solcher Mischungs- oder Lösungsvorgang ist jedoch von dem gewöhnlichen im entscheidenden Punkt verschieden: Bei jenem wird der Gesamtdruck (*und* das Gesamtvolumen) geändert, bei diesem bleibt der Gesamtdruck (allenfalls statt dessen das Gesamtvolumen) konstant. Anscheinend folgert Fredenhagen, daß auch bei dem gewöhnlichen Lösungsvorgang die freie Energie konstant bleiben kann, denn er spricht von Lösungen, und zwar offenkundig von stabilen, nicht gerade unter den Bedingungen eines Tripelpunktes stehenden Lösungen, bei deren isothermer und reversibler Herstellung aus den Komponenten keine Arbeit gewinnbar ist (Abschnitt 5). Das ist jedoch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht verträglich. Fredenhagen nimmt die Berechtigung zu seiner Schlußweise aus dem Satz, es sei „selbstverständlich, daß man die von den Lösungskräften geleistete Arbeit nur durch Anwendung reversibler Prozesse zwischen den gleichen Anfangs- und Endkonzentrationen berechnen" könne. Ich kann das nicht verstehen; mir scheint z. B., daß im allgemeinen die Herstellung einer Lösung unter Erhaltung der Anzahl Mole pro Volumeneinheit der beiden reinen Ausgangsstoffe nicht nur praktisch unmöglich, sondern sogar undenkbar ist, wie etwa der Vergleich des Volumens von

1 g Rohrzucker mit dem beliebigen Volumen, in dem man es lösen kann, zeigt. Jedenfalls muß aber in der Thermodynamik nach jeder Methode, wenn man sie exakt durchführt, dasselbe herauskommen.

2. (Zu Abschnitt 1.) Ich habe an keiner Stelle die Ansicht „bekämpft", daß zum Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung Kräfte zwischen Lösungsmittel (Lm.) und gelöstem Stoff (Gel.) nötig seien; ich habe vielmehr gesagt, daß aus thermodynamischen Gründen „die osmotischen Eigenschaften hinreichend verdünnter Lösungen unabhängig von der Art der Kräfte nur von der Zahl der gelösten Teilchen abhängen" dürfen, daß also nicht nur die Größe, sondern auch die Art der Kräfte, insbesondere die Zahl der an ein Molekül des Gel. gebundenen Moleküle des Lm., bei der theoretischen Berechnung des osmotischen Druckes und der relativen Dampfdruckerniedrigung aus dem Resultat wieder „herausfallen" muß. (Für die Löslichkeit sind die Kräfte natürlich entscheidend.)

3. (Zu Abschnitt 4.) Ich habe erklärt, nach der Fredenhagenschen Theorie würde Rohrzucker, wenn man die plausible Annahme mache, daß jede seiner OH-Gruppen in gleicher Weise ein H_2O-Molekül binde, in hinreichend verdünnter Lösung einen achtmal zu hohen osmotischen Druck zeigen. Fredenhagen erwidert, das könne ich nur behaupten, weil ich die Callendarsche Formel nicht kenne. Diese hat jedoch mit der strittigen Frage überhaupt nichts zu tun, denn sie geht für hinreichend verdünnte Lösungen in die gewöhnliche Formel der Dampfdruckerniedrigung über. Wenn aber in der Rückerwiderung nunmehr zwei Arten stöchiometrischer Wasserbindung eingeführt werden, eine, die die Ursache der osmotischen Erscheinungen ist, und eine andere, die auf dieselben keinen Einfluß hat, und zwar ohne Anweisung, wie diese beiden Arten zu unterscheiden sind, so nimmt sich die Theorie Fredenhagens damit die Möglichkeit zu eindeutigen Aussagen.

4. (Zu Abschnitt 4.) Nach Fredenhagen erfolgt die Assoziation des Gel. im allgemeinen um ein Molekül des Lm. als Assoziationszentrum herum. Ich bemerkte dagegen: „*In vie'en Fällen* (ursprünglich nicht gesperrt) wird eine Selbstassoziation des Gel. dann zu beobachten sein, wenn die Autokomplexe nicht durch die assoziierende Kraft des Lm. auseinandergerissen werden." Damit ist klar gesagt, daß in manchen Fällen auch andere Ursachen anzunehmen sind; insbesondere paßt diese Erklärung natürlich nicht auf den von Fredenhagen entgegengehaltenen Fall, daß ein sonst nicht assoziierender Stoff (HCl) in einem stark assoziierenden Lm. (Ameisen- oder Essigsäure) Assoziation zeigt. Im allgemeinen ist sie aber meines Erachtens das empirisch und theoretisch

gegebene Ordnungsprinzip sowohl für die Beobachtungen der von Fredenhagen selbst herangezogenen Forscher wie überhaupt für das Gebiet der Assoziation in Gemischen[1]). Die von Fredenhagen dagegen vorgebrachten Gründe scheinen mir nicht beweisend zu sein.

5. (Zu Abschnitt 3.) Fredenhagen erhält die Behauptung aufrecht, daß der Dampfdruck des Lm. proportional der Zahl der freien Moleküle des Lm. pro Volumeneinheit sei. Ein Beweis wird nicht gegeben. Die Unrichtigkeit des Satzes läßt sich so zeigen: Wenn die Dampfdruck-*erniedrigung* hinreichend verdünnter Lösungen proportional der Zahl der frei beweglichen Teilchen des Gel. pro Volumeneinheit ist, so kann der Dampfdruck nicht der Zahl der freien Teilchen des Lm. pro Volumeneinheit proportional sein, weil die *Abnahme* der letzteren, auf die es hier ankommt, schon wegen der Volumenänderung der Lösung im allgemeinen von der Zahl der ersteren *wesentlich* verschieden ist. Demnach ist auch in der Rückerwiderung „eine Beziehung zwischen den Grundannahmen der Theorie und den zu erklärenden Erscheinungen" nicht hergestellt worden.

---

[1]) Vgl. etwa J. Rolinski, Phys. ZS. **29**, 658, 1928 und G. Briegleb, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 205, 1930.

Autorenregister.

Aderhold, H. und Weiss, H. E. Das Ramanspektrum der Salpetersäure. S. 83.

Ardenne, Manfred von. Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren. S. 251.

Arzybyschew, S. Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkalihalogeniden. I. S. 260.

Asbach, H. R., Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Zur Sichtbarmachung von Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. S. 395.

Bachem, Ch. s. Asbach, H. R.

Bartelt, Otto. Zum Tellurbogenspektrum. S. 522.

Becker, R. und Kornetzki, M. Einige magneto-elastische Torsionsversuche. S. 634.

Beutler, H. und Guggenheimer, K. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VI. Das Cs-Spektrum zwischen 1020 und 600 Å aus der Anregung der $(5\,p)^6$-Schale (Cs I^b). S. 25.

Birkenbeil, Heinrich. Die Spektren des Kohlebogens im roten Spektralbereich. S. 1.

Blank, F. Über die Geschwindigkeitsverteilung diffundierender Elektronen. S. 532.

Blüh, Otto. Über eine synchronarbeitende Vorrichtung für Registrierphotometer. S. 403.

Bothe, W. und Horn, W. Die Sekundärstrahlung harter γ-Strahlen. S. 683.

Braunbek, Werner. Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme. S. 399.

Brüche, E. Eine neue Form des Strom-Meßsystems für die Braunsche Röhre. S. 295.

Czerlinsky, Ernst. Messungen der Dipolmomente von Stickoxydul und Äthylnitrit am Dampf. S. 515.

Derjaguin, B. Molekulartheorie der äußeren Reibung. S. 661.

Engelmann, A. und Teichmann, H. Die lichtelektrische Grenzwellenlänge von Tantalcarbid. S. 275.

Faessler, A. Die Empfindlichkeit der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen. S. 342.

— s. Hevesy, G. v.

Fermi, E. Versuch einer Theorie der β-Strahlen. I. S. 161.

Finkelnburg, W. Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Gasentladungen. S. 297.

— Temperaturstrahlung in Funkenentladungen? S. 763.

— Kontinuierliche Elektronenstrahlung in Funkenentladungen. S. 768.

Fredenhagen, Karl. Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II. Eine Rückerwiderung an Herrn Kurt Wohl. S. 806.

Gerlach, M. s. Güntherschulze, A.

Glaser, Walter. Bemerkung über die Zurückführung der formalen Operationen in der Vektoranalysis auf diejenigen der Vektoralgebra. S. 409.

— s. Sitte, Kurt.

Groos, Otto. Über den Mechanismus der positiven Säule der Glimmentladung in Argon. S. 741.

Güntherschulze, A. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Gerlach zu dem „Bunten Wasserstoff". S. 273.

— und Gerlach, M. Das Leuchten des $CaWO_4$ in Abhängigkeit von einem hindurchfließenden Elektronenstrom. S. 355.

Guggenheimer, K. s. Beutler, H.

Haxel, O. Die Protonenemission des Aluminiums bei den höchsten α-Strahlen-Energien. S. 346.

Hevesy, G. v. und Faessler, A. Über die Wirkung von Kathodenstrahlen auf Gemische. S. 336.

Hiedemann, E. s. Asbach, H. R.

Hippel, A. v. Die elektrische Festigkeit der Alkalihalogenide und ihre Beeinflussung durch Mischkristallbildung und Fremdzusätze. S. 358.

Hirone, T. s. Honda, K.

Honda, K. und Hirone, T. Nachtrag zu unserer Arbeit: Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls. S. 414.

Hori, Takeo. Über die Kohlenstoffbande bei 2313 Å. (Die Möglichkeit der Existenz eines C_3-Moleküls von der gleichseitigen Dreieckgestalt.) S. 495.

Horn, W. s. Bothe, W.

Hylleraas, Egil A. Polarisationseffekt der Helium-D-Terme. Dipol- und Quadrupoleffekt. S. 108.

Ingelstam, E. C:son und Ray, B. B. Messungen der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 37 Rb bis 50 Sn. S. 218.

Jagersberger, A. und Schmid, F. Die spontane Lichtdurchlässigkeitsänderung von dünnen Silberfolien. (I. Mitteilung.) S. 265.

Jánossy, L. Zählrohrinvarianten. S. 372.

Kallmann, H. und Schüler, H. Über die magnetischen Momente der Atomkerne. (Vorläufige Mitteilung.) S. 210.

Karlsson, Harald und Siegbahn, Manne. Die K-Reihe der Elemente Aluminium und Magnesium. S. 76.

Keiler, F. und Lehmann, W. R. Messung der Dielektrizitätskonstanten chemisch definierter Körper. S. 677.

Kikuchi, Seishi und Nakagawa, Shigeo. Zum inneren Potential des Kristalls. S. 757.

Kolhörster, Werner. Untersuchungen an extrem gefilterten Höhenstrahlen. S. 536.

Kornetzki, M. s. Becker, R.

Kraus, P. Zur Messung der Druckabhängigkeit von Ionisationsströmen. S. 99.

Kretschmann, Erich. Über die Resonanzbedingung und über die Beschleunigung der Elektronen in der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung. Entgegnung an R. Peierls. S. 792.

Ladenburg, R. und Levy, S. Anomale Dispersion an den Bandenlinien des Li_2-Moleküls. S. 449.

— — Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. VIII. Teil. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der rotgelben Neonlinien ($s-p$) und die Lebensdauer der p-Zustände. S. 461.

Larsén, Tage. Beitrag zur Dispersion der Edelgase. S. 389.

Lehmann, W. R. s. Keller, F.

Lessheim, H. und Samuel, R. Berichtigung zu unserer Arbeit: Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit p-p-Bindung. S. 276.

Levy, S. s. Ladenburg, R.

Mäder, Martin. Die Eigenschaften der Samarium-Strahlung. S. 601.

Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne.

Mahanti, P. C. Das Bandenspektrum des Aluminiumchlorids. S. 550.

Mentzel, A. Untersuchung des Absorptionsverlaufes von K Cl und K Br auf der kurzwelligen Seite ihrer ultraroten Eigenschwingung. S. 178.

Mittmann, Albrecht. Über die Temperaturabhängigkeit der Selensperrschichtphotozelle. S. 366.

Müller, J. Permeabilität von Nickel und Eisen bei sehr kleinen Wellenlängen $\lambda = 4$ bis 10 m. S. 143.

— Widerstandsänderung von Nickel, Eisen und Wismut in tonfrequenten Wechselmagnetfeldern. S. 277.

Münster, Cl. Über die magnetische Doppelbrechung von Lösungen paramagnetischer Salze. S. 593.

Mukherjee, P. C. Streuung von Röntgenstrahlen durch Kohlenstoff. S. 247.

Nakagawa, Shigeo. s. Kikuchi, Seishi.

Ott, H. Lorentzfaktor bei Schichtliniendiagrammen und beim Röntgengoniometer. S. 699.

Peierls, R. Bemerkungen zur Theorie der Metalle. Antwort auf die Kritik von E. Kretschmann. S. 786.

Picht, Johannes. Zur Theorie der Interferenzerscheinungen an Linsenrasterfilmen. S. 779.

Pietzcker, Arnold. Experimentelle Beiträge zum magnetooptischen Kerr-Effekt. S. 311.

Rao, B. V. Raghavendra. Einige Multiplette im Spektrum des Cu III. S. 135.

—, C. Sambasiva s. Rao, I. Ramakrishna.

—, I. Ramakrishna und Rao, C. Sambasiva. Raman-Frequenzen der Ammoniumgruppe. S. 127.

Ray, B. B. s. Ingelstam, E. C:son.

Rostagni, A. Untersuchungen über langsame Ionen und Neutralstrahlen. S. 55.
Rupp, E. Polarisation der Elektronen an freien Atomen, S. 242.
Samuel, R. s. Lessheim, H.
Schenk, Dankwart. Untersuchungen über die Frequenzabhängigkeit der Elastizität bei Torsionsschwingungen. S. 626.
Schmid, F. s. Jagersberger, A.
Schmolke, H. Zur theoretischen Begründung der von W. Nernst für die Gleichung der freien Energie gewählten Schreibweise. S. 139.
Schnitger, Herbert. Das Verhalten der Resonanzlinie 2537 und Erklärung der Verstärkung des Quecksilbertripletts bei Zusatz von sehr trockenem Wasserstoff. S. 353.
Schüler, H. Über die Darstellung der Kernmomente der Atome durch Kernvektoren. S. 323.
— s. Kallmann, H.
Schulz, H. R. Lichtstarker Monochromator. S. 270.
Seemann, H. J. Die elektrische Leitfähigkeit der Cu Pd-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur. (Mit einem Nachtrag betr. Cu_3Pt.) S. 14.
Sen-Gupta, P. K. Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle. S. 647.
Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. III. S. 559.
— s. Karlsson, Harald.
Sitte, Kurt und Glaser, Walter. Versuch einer Deutung der Beziehung zwischen kosmischen und atomaren Größen. S. 103.
Smakula, Alexander. Über die Lichtabsorption der Metalle. S. 114.
Spinks, J. W. T. Über ein ultraviolettes Bandensystem von AsN. S. 511.
Stips, Heinz. Die Dielektrizitätskonstante wässeriger Elektrolyte bei 30 cm Wellenlänge. S. 197.
Strehl, K. Lösung von Gittern. S. 676.
Teichmann, H. s. Engelmann, A.
Tönsberg, E. s. Vegard, L.
Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. VI. Ramanfrequenzen in CH_2Cl_2 und ihre Polarisation. Polarisation der Flügel der Rayleighlinien. S. 226.
Vegard, L. Die Struktur der β-Form des festen Kohlenoxyds. S. 235.
— und Tönsberg, E. Die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht. S. 709.
Waller, I. Über die Rückwirkung der Strahlung bei der Streuung durch freie Elektronen. S. 436.
Wataghin, G. Bemerkung über die Selbstenergie der Elektronen. S. 92.
Weiss, H. E. s. Aderhold, H.
Weizel, W. Über das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. S. 214.
Weizsäcker, C. F. v. Ausstrahlung bei Stößen sehr schneller Elektronen. S. 612.
Wendenburg, Karl. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. V. Zeitliche Nachwirkung der Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln. S. 727.
Wereide, Thorstein. Grundlage einer statistischen Thermodynamik der Molekularsysteme. S. 469.
Witte, Helmut. Experimentelle Trennung von Temperaturanregung und Feldanregung im elektrischen Lichtbogen. S. 415.
Wohl, Kurt. Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. Eine Erwiderung. S. 800.
— Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. II. Eine Antwort auf die vorstehende Rückerwiderung. S. 820.
Zickermann, Carl. Adsorption von Gasen an festen Oberflächen bei niedrigen Drucken. S. 43.